



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116530232 A

(43) 申请公布日 2023. 08. 01

(21) 申请号 202180074817.1

车淳旭 朱性堃 梁炳善 金志丸
申峰基

(22) 申请日 2021.10.29

(30) 优先权数据

2020-185577 2020.11.06 JP

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所
有限公司 11038

专利代理师 贾成功

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.05.05

(51) Int.Cl.

H10K 50/15 (2023.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2021/039956 2021.10.29

H10K 85/60 (2023.01)

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/097574 JA 2022.05.12

(71) 申请人 保土谷化学工业株式会社

地址 日本东京

申请人 SFC有限公司

(72) 发明人 骏河和行 高相原 李峯香

柳丁浩 山本刚史 泉田淳一

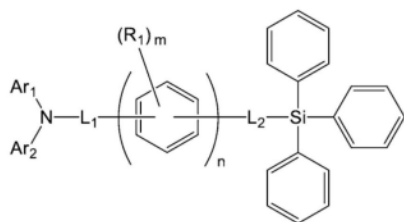
权利要求书4页 说明书23页 附图8页

(54) 发明名称

有机电致发光元件

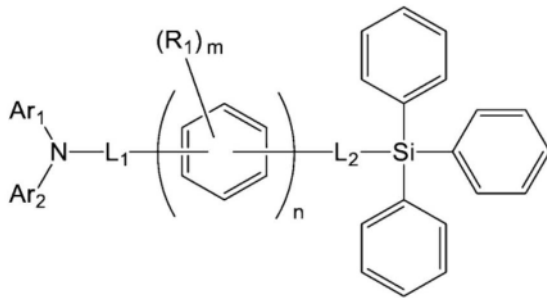
(57) 摘要

有机电致发光元件,其为至少依次具有阳极、第一空穴传输层、第二空穴传输层、蓝色发光层、电子传输层和阴极的有机电致发光元件,所述第二空穴传输层含有由下述通式(1)所表示的芳基胺化合物。[化1]



(1)

1. 有机电致发光元件, 其为至少依次具有阳极、第一空穴传输层、第二空穴传输层、蓝色发光层、电子传输层和阴极的有机电致发光元件, 所述第二空穴传输层含有由下述通式(1)所表示的芳基胺化合物,



(1)

式中, Ar_1 和 Ar_2 可彼此相同也可不同, 表示取代或未取代的芳族烃基、取代或未取代的芳族杂环基或者取代或未取代的稠合多环芳族基团,

Ar_1 和 Ar_2 可经由单键、取代或未取代的亚甲基、取代或未取代的氨基、氧原子或硫原子相互键合以形成环,

L_1 和 L_2 可彼此相同也可不同, 表示取代或未取代的芳族烃的2价基团或者取代或未取代的稠合多环芳族的2价基团,

R_1 表示氟原子、氯原子、三氟甲基、可具有取代基的碳原子数1~6的直链状或支链状的烷基、取代或未取代的芳族烃基、取代或未取代的芳族杂环基或者取代或未取代的稠合多环芳族基团,

m 表示0~4的整数, n 表示0~2的整数,

应予说明, m 为2以上的整数的情况下, 多个 R_1 可彼此相同也可不同, 在 n 为2的情况下, 多个键合于同一苯环的 R_1 可彼此相同也可不同。

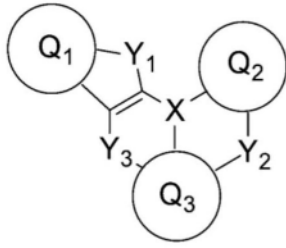
2. 根据权利要求1所述的有机电致发光元件, 其中, 所述通式(1)中的 L_1 和 L_2 为取代或未取代的亚苯基。

3. 根据权利要求1所述的有机电致发光元件, 其中, 所述通式(1)中的 L_1 和 L_2 为取代或未取代的1,4-亚苯基或者取代或未取代的1,3-亚苯基。

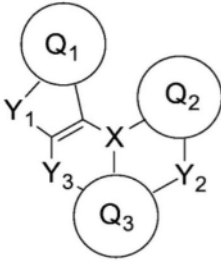
4. 根据权利要求1~3中任一项所述的有机电致发光元件, 其中, 所述通式(1)中的 m 为0。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的有机电致发光元件, 其中, 所述蓝色发光层含有在分子中具有茈骨架的茈衍生物作为蓝色发光性掺杂剂。

6. 根据权利要求1~4中任一项所述的有机电致发光元件, 其中, 所述蓝色发光层含有由下述通式(2)或(3)所表示的化合物作为蓝色发光性掺杂剂,



(2)



(3)

通式(2)和(3)中, $Q_1 \sim Q_3$ 可彼此相同也可不同,表示取代或未取代的芳族烃、取代或未取代的稠合多环芳族或者取代或未取代的芳族杂环,

X表示B、P、P=O或P=S,

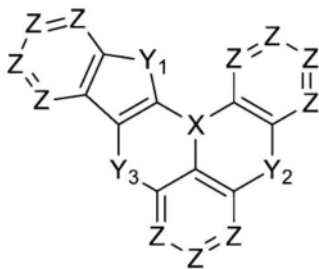
$Y_1 \sim Y_3$ 可彼此相同也可不同,为选自N- R_2 、C- R_3R_4 、O、S、Se或Si- R_5R_6 中的任1个,

$R_2 \sim R_6$ 可彼此相同也可不同,表示氢原子、氘原子、氟原子、氯原子、氰基、硝基、可具有取代基的碳原子数1~6的直链状或支链状的烷基、可具有取代基的碳原子数5~10的环烷基、可具有取代基的碳原子数2~6的直链状或支链状的烯基、可具有取代基的碳原子数1~6的直链状或支链状的烷氧基、可具有取代基的碳原子数5~10的环烷氧基、取代或未取代的芳族烃基、取代或未取代的稠合多环芳族基团、取代或未取代的芳族杂环基或者取代或未取代的芳氧基,

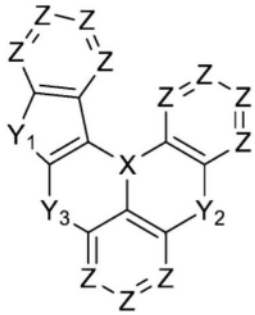
另外, R_3 与 R_4 、 R_5 与 R_6 在各基团之间可经由单键、取代或未取代的亚甲基、氧原子或硫原子、一取代氨基相互键合以形成环,

其中,在 $Y_1 \sim Y_3$ 为N- R_2 、C- R_3R_4 或Si- R_5R_6 的情况下, $R_2 \sim R_6$ 可与各自邻接的 $Q_1 \sim Q_3$ 经由单键、取代或未取代的亚甲基、氧原子、硫原子、一取代氨基等连接基团相互键合以形成环。

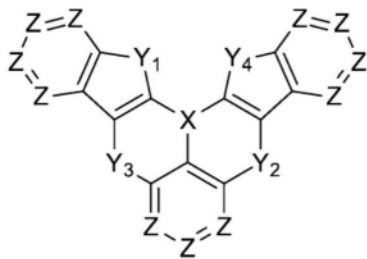
7. 根据权利要求6所述的有机电致发光元件,其中,所述由通式(2)或(3)所表示的化合物为由下述通式(4)~(7)中的任一个所表示的化合物,



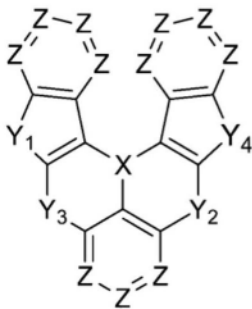
(4)



(5)



(6)



(7)

通式(4)~(7)中,X、Y₁、Y₂、Y₃与所述通式(2)和(3)的基团定义相同,

Y₄为选自N-R₂、C-R₃R₄、O、S、Se或Si-R₅R₆中的任1个,

R₂~R₆与所述通式(2)和(3)的基团定义相同,

Z可彼此相同也可不同,为CR₇或N,

R₇可彼此相同也可不同,表示氢原子、氘原子、卤素基团、氰基、硝基、可具有取代基的碳原子数1~6的直链状或支链状的烷基、可具有取代基的碳原子数5~10的环烷基、可具有取代基的碳原子数1~6的直链状或支链状的烷氧基、可具有取代基的碳原子数1~6的直链状或支链状的烷硫氧基、可具有取代基的碳原子数1~6的直链状或支链状的烷基胺基、可具有取代基的碳原子数3~10的直链状或支链状的烷基甲硅烷基、取代或未取代的芳族烃基、取代或未取代的芳族杂环基、取代或未取代的芳氧基、取代或未取代的芳硫氧基、取代或未取代的芳基胺基、取代或未取代的芳基甲硅烷基,

另外,R₇在各基团之间可相互键合、或者与邻接的取代基键合以形成脂肪族或芳族的单一环或多环,所述脂肪族或芳族的单一环或多环的碳原子能够被选自N、S和O中的任一个或

多个杂原子置换。

有机电致发光元件

技术领域

[0001] 本发明涉及适于各种显示装置的作为自发光元件的有机电致发光元件,详细地说,涉及使用有特定的芳基胺化合物的有机电致发光元件(以下简称为有机EL元件)。

背景技术

[0002] 有机EL元件为自发光性元件,因此与液晶元件相比明亮且视觉辨认性优异,可进行鲜明的显示,因此进行了活跃的研究。

[0003] 1987年伊士曼柯达公司的C.W.Tang等开发出将各种功能分担于各材料的层叠结构元件,从而使使用有有机材料的有机EL元件成为实用的元件。他们将能够传输电子的荧光体和能够传输空穴的有机物层叠,将两者的电荷注入荧光体的层中而使其发光,从而用10V以下的电压得到1000cd/m²以上的高亮度(例如,参照专利文献1和专利文献2)。

[0004] 目前为止,为了有机EL元件的实用化,进行大量的改进,将层叠结构的各种功能进一步细分,在基板上依次设置有阳极、空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层、电子注入层、阴极的电致发光元件,从而实现了高效率和高耐久性(例如,参照非专利文献1)。

[0005] 另外,以发光效率的进一步提高为目的,尝试了三重态激子的使用,研究了磷光发光性化合物的使用(例如,参照非专利文献2)。

[0006] 而且,也开发了利用采用热活化延迟荧光(TADF)的发光的元件。2011年九州大学的安达等采用使用有热活化延迟荧光材料的元件实现了5.3%的外部量子效率(例如,参照非专利文献3)。

[0007] 发光层也能够在一一般称为主体材料的电荷传输性的化合物中掺杂荧光性化合物、磷光发光性化合物或发射延迟荧光的材料而制造。如上述非专利文献中记载的那样,有机EL元件中的有机材料的选择对该元件的效率、耐久性等各种特性产生大的影响(例如,参照非专利文献1~3)。

[0008] 在有机EL元件中,从两电极注入的电荷在发光层复合而得到发光,如何将空穴、电子这两电荷高效率地交付至发光层是重要的,需要制成载流子平衡优异的元件。另外,通过提高空穴注入性,提高阻挡从阴极注入的电子的电子阻挡性,从而提高空穴与电子复合的概率,进而,将在发光层内产生的激子封闭,由此能够获得高发光效率。因此,空穴传输材料所起的作用是重要的,要求空穴注入性高、空穴的迁移率大、电子阻挡性高、进而对于电子的耐久性高的空穴传输材料。

[0009] 另外,关于元件的寿命,材料的耐热性、非晶性也是重要的。对于耐热性低的材料而言,由于元件驱动时产生的热,即使在低的温度下也发生热分解,材料劣化。对于非晶性低的材料而言,即使在短时间也发生薄膜的结晶化,元件劣化。因此对使用的材料要求耐热性高、非晶性良好的性质。

[0010] 作为目前为止在有机EL元件中使用的空穴传输材料,已知N,N'-二苯基-N,N'-二(α-萘基)联苯胺(NPD)、各种芳族胺衍生物(例如,参照专利文献1和专利文献2)。NPD具有良好的空穴传输能力,但成为耐热性的指标的玻璃化转变温度(T_g)低达96℃,在高温条件下

发生结晶化引起的元件特性的降低(例如,参照非专利文献4)。另外,在上述专利文献中记载的芳族胺衍生物中,已知空穴的迁移率为 $10^{-3}\text{cm}^2/\text{Vs}$ 以上的具有优异的迁移率的化合物(例如,参照专利文献1和专利文献2),由于电子阻挡性不充分,因此电子的一部分穿过发光层,不能期待发光效率的提高等,为了进一步的高效率化,要求电子阻挡性更高、薄膜更稳定、耐热性高的材料。另外,报道了耐久性高的芳族胺衍生物(例如,参照专利文献3),用作在电子照相感光体中使用的电荷传输材料,没有作为有机EL元件使用的例子。

[0011] 作为改善了耐热性、空穴注入性等特性的化合物,提出了具有取代咪唑结构的芳基胺化合物(例如,参照专利文献4和专利文献5),对于将这些化合物用于空穴注入层或空穴传输层的元件而言,虽然实现了耐热性、发光效率等的改善,但尚不能说足够,要求进一步的低驱动电压化、进一步的高发光效率化。

[0012] 为了有机EL元件的元件特性的改善、元件制造的成品率提高,通过将空穴和电子的注入、传输性能、薄膜的稳定性、耐久性优异的材料组合,从而要求空穴和电子能够高效率复合的、发光效率高、驱动电压低、长寿命的元件。

[0013] 另外,为了改善有机EL元件的元件特性,通过将空穴和电子的注入、传输性能、薄膜的稳定性、耐久性优异的材料组合,从而要求实现载流子平衡的高效率、低驱动电压、长寿命的元件。

[0014] 现有技术文献

[0015] 专利文献

[0016] 专利文献1:日本特开平8-048656号公报

[0017] 专利文献2:日本专利第3194657号公报

[0018] 专利文献3:日本专利第4943840号公报

[0019] 专利文献4:日本特开2006-151979号公报

[0020] 专利文献5:国际公开第2008/62636号

[0021] 专利文献6:国际公开第2014/009310号

[0022] 非专利文献

[0023] 非专利文献1:应用物理学会第9次讲习会预稿集第55~61页(2001)

[0024] 非专利文献2:应用物理学会第9次讲习会预稿集第23~31页(2001)

[0025] 非专利文献3:Appl.Phys.Let.,98,083302(2011)

[0026] 非专利文献4:有机EL讨论会第三次例会预稿集第13~14页(2006)

发明内容

[0027] 发明要解决的课题

[0028] 本发明的目的在于,作为高效率、高耐久性的有机EL元件用的材料,提供空穴的注入、传输性能、电子阻挡能力、薄膜状态下的稳定性、耐久性优异的有机EL元件用的空穴传输材料,进而,通过将该空穴传输材料、以及空穴和电子的注入、传输性能、电子阻挡能力、发光效率、薄膜状态下的稳定性、耐久性优异的有机EL元件用的各种材料例如蓝色发光材料组合以使各个材料具有的特性能够有效地发挥,从而提供高效率、低驱动电压、长寿命的有机EL元件。

[0029] 作为本发明要提供的作为空穴传输材料的有机化合物应具备的物理特性,能够列

举出(1)空穴的注入特性良好、(2)空穴的迁移率大、(3)电子阻挡能力优异、(4)薄膜状态稳定、(5)耐热性优异。另外,作为本发明要提供的作为蓝色发光材料的有机化合物应具备的物理特性,能够列举出(1)蓝色波长区域(430~490nm)中的发光量子收率高、(2)对于氧化还原的稳定性优异、(3)薄膜状态稳定、(4)耐热性优异。

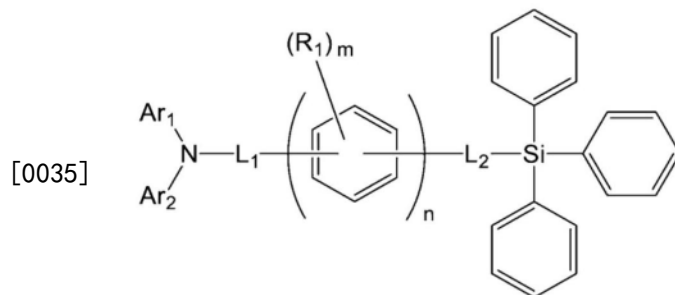
[0030] 通过组合以使本发明要提供的空穴传输材料和蓝色发光材料具有的特性能够有效地发挥,从而作为要提供的有机EL元件应具备的物理特性,能够列举出(1)发光效率和电力效率高、(2)发光开始电压低、(3)实用驱动电压低、(4)长寿命。

[0031] 用于解决课题的手段

[0032] 因此,本发明人等为了实现上述的目的,着眼于具有特定的结构的芳基胺化合物的空穴的注入、传输能力、薄膜的稳定性和耐久性优异,选择各种芳基胺化合物,制造有机EL元件,进行了深入的元件的特性评价。其结果为,本发明人等获得了如下认识:如果选择具有三苯基甲硅烷基的芳基胺化合物作为第二空穴传输层的材料,则能够高效传输从阳极侧注入的空穴,并且提高电子阻挡能力。进而,制造将具有特定的结构的蓝色发光材料等组合而成的各种有机EL元件,进行深入的元件的特性评价。其结果为,发现了特定的芳基胺化合物与蓝色发光材料的组合。

[0033] 能够解决上述课题的本发明的一个方式涉及的有机电致发光元件是至少依次具有阳极、第一空穴传输层、第二空穴传输层、蓝色发光层、电子传输层和阴极的有机电致发光元件,所述第二空穴传输层含有由下述通式(1)所表示的芳基胺化合物。

[0034] [化1]



(1)

[0036] (式中,Ar₁和Ar₂可彼此相同也可不同,表示取代或未取代的芳族烃基、取代或未取代的芳族杂环基或者取代或未取代的稠合多环芳族基团。

[0037] Ar₁和Ar₂可经由单键、取代或未取代的亚甲基、取代或未取代的氨基、氧原子或硫原子相互键合以形成环。

[0038] L₁和L₂可彼此相同也可不同,表示取代或未取代的芳族烃的2价基团或者取代或未取代的稠合多环芳族的2价基团。

[0039] R₁表示氟原子、氯原子、三氟甲基、可具有取代基的碳原子数1~6的直链状或支链状的烷基、取代或未取代的芳族烃基、取代或未取代的芳族杂环基或者取代或未取代的稠合多环芳族基团。

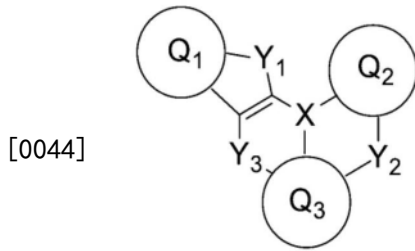
[0040] m表示0~4的整数,n表示0~2的整数。

[0041] 应予说明,m为2以上的整数的情况下,多个R₁可彼此相同也可不同,在n为2的情况下,多个键合于同一苯环的R₁可彼此相同也可不同。)

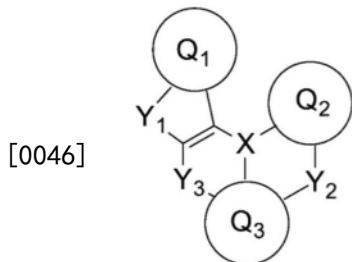
[0042] 能够解决上述课题的本发明的一个方式涉及的有机电致发光元件,其在所述的有

机电致发光元件中,所述蓝色发光层含有由下述通式(2)或(3)所表示的化合物作为蓝色发光性掺杂剂。

[0043] [化2]



[0045] [化3]



[0047] (通式(2)和(3)中, $Q_1 \sim Q_3$ 可彼此相同也可不同,表示取代或未取代的芳族烃、取代或未取代的稠合多环芳族或者取代或未取代的芳族杂环。

[0048] X表示B、P、 $P=O$ 或 $P=S$ 。

[0049] $Y_1 \sim Y_3$ 可彼此相同也可不同,为选自 $N-R_2$ 、 $C-R_3R_4$ 、O、S、Se或 $Si-R_5R_6$ 中的任1个,

[0050] $R_2 \sim R_6$ 可彼此相同也可不同,表示氢原子、氘原子、氟原子、氯原子、氰基、硝基、可具有取代基的碳原子数1~6的直链状或支链状的烷基、可具有取代基的碳原子数5~10的环烷基、可具有取代基的碳原子数2~6的直链状或支链状的烯基、可具有取代基的碳原子数1~6的直链状或支链状的烷氧基、可具有取代基的碳原子数5~10的环烷氧基、取代或未取代的芳族烃基、取代或未取代的稠合多环芳族基团、取代或未取代的芳族杂环基或者取代或未取代的芳氧基。

[0051] 另外, R_3 与 R_4 、 R_5 与 R_6 在各基团之间可经由单键、取代或未取代的亚甲基、氧原子或硫原子、一取代氨基相互键合以形成环。

[0052] 其中,在 $Y_1 \sim Y_3$ 为 $N-R_2$ 、 $C-R_3R_4$ 或 $Si-R_5R_6$ 的情况下, $R_2 \sim R_6$ 可与各自邻接的 $Q_1 \sim Q_3$ 经由单键、取代或未取代的亚甲基、氧原子、硫原子、一取代氨基等连接基团相互键合以形成环。)

[0053] 发明的效果

[0054] 本发明涉及的由上述通式(1)所表示的芳基胺化合物与以往的空穴传输材料相比,空穴的迁移率大,具有优异的电子的阻挡能力和非晶性,构成稳定的薄膜状态。因此,在本发明中,通过使空穴传输层为第一空穴传输层和第二空穴传输层的2层结构,采用上述通式(1)的芳基胺化合物形成位于与发光层邻接的一侧的第二空穴传输层,从而能够最大限度地利用该芳基胺化合物具有的电子阻挡性能。

[0055] 进而,在本发明中,有机EL元件的蓝色发光层通过含有由上述通式(2)或(3)所表

示的化合物作为蓝色发光性掺杂剂,从而能够以更高效率实现长寿命的有机EL元件。

附图说明

[0056] 图1为示出作为由通式(1)所表示的芳基胺化合物的化合物1-1~1-10的结构式的图。

[0057] 图2为示出作为由通式(1)所表示的芳基胺化合物的化合物1-11~1-18的结构式的图。

[0058] 图3为示出作为由通式(1)所表示的芳基胺化合物的化合物1-19~1-28的结构式的图。

[0059] 图4为示出作为由通式(1)所表示的芳基胺化合物的化合物1-29~1-38的结构式的图。

[0060] 图5为示出作为由通式(2)所表示的化合物的化合物2-1~2-11的结构式的图。

[0061] 图6为示出作为由通式(2)所表示的化合物的化合物2-12~2-26的结构式的图。

[0062] 图7为示出作为由通式(3)所表示的化合物的化合物3-1~3-12的结构式的图。

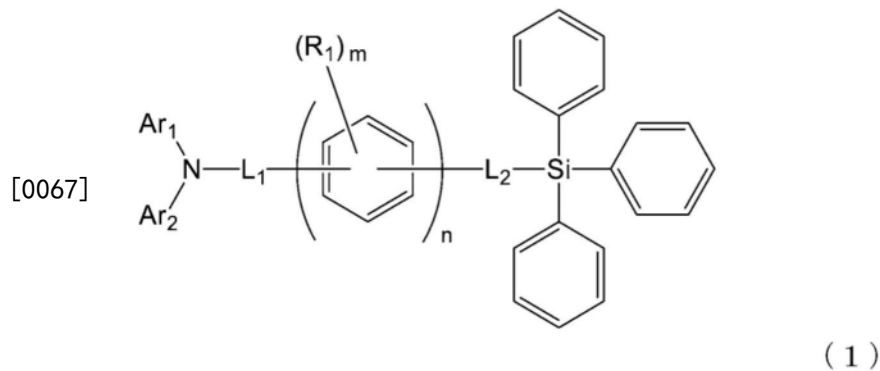
[0063] 图8为示出实施例6、7和比较例1、2的有机EL元件构成的图。

具体实施方式

[0064] 以下,对本发明的实施方式详细地说明。首先,对于本实施方式,列举其方式进行说明。

[0065] 1) 有机EL元件,其是至少依次具有阳极、第一空穴传输层、第二空穴传输层、蓝色发光层、电子传输层和阴极的有机电致发光元件,所述第二空穴传输层含有由下述通式(1)所表示的芳基胺化合物。

[0066] [化4]



[0068] 式中,Ar₁和Ar₂可彼此相同也可不同,表示取代或未取代的芳族烃基、取代或未取代的芳族杂环基或者取代或未取代的稠合多环芳族基团。

[0069] Ar₁和Ar₂可经由单键、取代或未取代的亚甲基、取代或未取代的氨基、氧原子或硫原子相互键合以形成环。

[0070] L₁和L₂可彼此相同也可不同,表示取代或未取代的芳族烃的2价基团或者取代或未取代的稠合多环芳族的2价基团。

[0071] R₁表示氟原子、氯原子、三氟甲基、可具有取代基的碳原子数1~6的直链状或支链状的烷基、取代或未取代的芳族烃基、取代或未取代的芳族杂环基或者取代或未取代的稠

合多环芳族基团。

[0072] m 表示0~4的整数, n 表示0~2的整数。

[0073] 应予说明, m 为2以上的整数的情况下,多个 R_1 可彼此相同也可不同,在 n 为2的情况下,多个键合于同一苯环的 R_1 可彼此相同也可不同。

[0074] 2)根据上述1)所述的有机EL元件,其中,所述通式(1)中的 L_1 和 L_2 为取代或未取代的亚苯基。

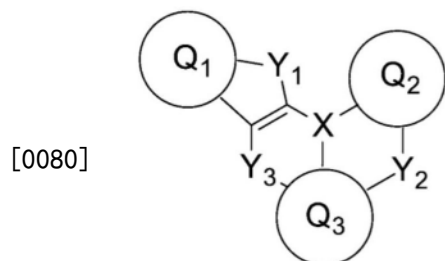
[0075] 3)根据上述1)所述的有机EL元件,其中,所述通式(1)中的 L_1 和 L_2 为取代或未取代的1,4-亚苯基或者取代或未取代的1,3-亚苯基。

[0076] 4)根据上述1)~3)中任一项所述的有机EL元件,其中,所述通式(1)中的 m 为0。

[0077] 5)根据上述1)~4)中任一项所述的有机EL元件,其中,所述蓝色发光层含有在分子中具有茈骨架的茈衍生物作为蓝色发光性掺杂剂。

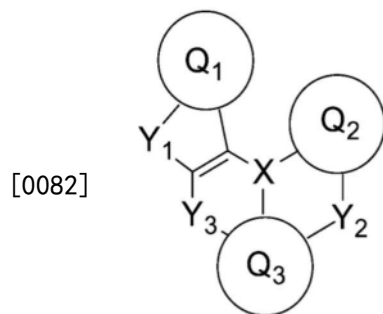
[0078] 6)根据上述1)~4)中任一项所述的有机EL元件,其中,所述蓝色发光层含有由下述通式(2)或(3)所表示的化合物作为蓝色发光性掺杂剂。

[0079] [化5]



(2)

[0081] [化6]



(3)

[0083] 通式(2)和(3)中, $Q_1 \sim Q_3$ 可彼此相同也可不同,表示取代或未取代的芳族烃、取代或未取代的稠合多环芳族或者取代或未取代的芳族杂环。

[0084] X 表示B、P、 $P=O$ 或 $P=S$ 。

[0085] $Y_1 \sim Y_3$ 可彼此相同也可不同,为选自 $N-R_2$ 、 $C-R_3R_4$ 、 O 、 S 、 Se 或 $Si-R_5R_6$ 中的任1个,

[0086] $R_2 \sim R_6$ 可彼此相同也可不同,表示氢原子、氘原子、氟原子、氯原子、氰基、硝基、可具有取代基的碳原子数1~6的直链状或支链状的烷基、可具有取代基的碳原子数5~10的环烷基、可具有取代基的碳原子数2~6的直链状或支链状的烯基、可具有取代基的碳原子数1~6的直链状或支链状的烷氧基、可具有取代基的碳原子数5~10的环烷氧基、取代或未取代的芳族烃基、取代或未取代的稠合多环芳族基团、取代或未取代的芳族杂环基或者取

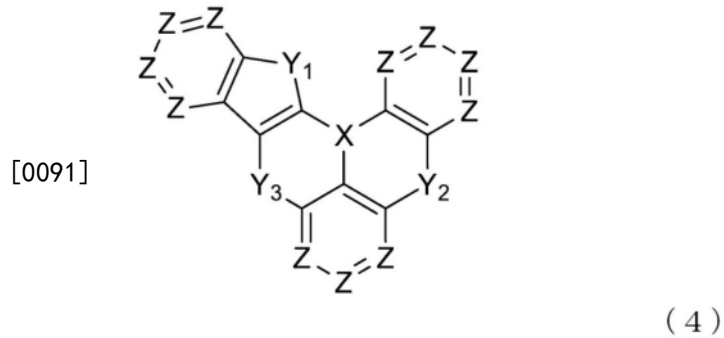
代或未取代的芳氧基。

[0087] 另外, R_3 与 R_4 、 R_5 与 R_6 在各基团之间可经由单键、取代或未取代的亚甲基、氧原子或硫原子、一取代氨基相互键合以形成环。

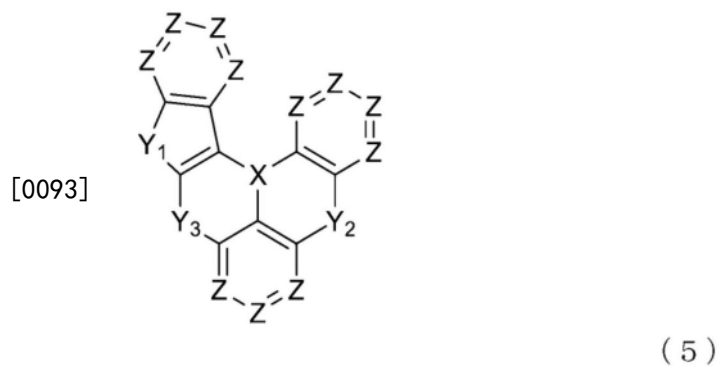
[0088] 其中, 在 $Y_1 \sim Y_3$ 为 $N-R_2$ 、 $C-R_3R_4$ 或 $Si-R_5R_6$ 的情况下, $R_2 \sim R_6$ 可与各自邻接的 $Q_1 \sim Q_3$ 经由单键、取代或未取代的亚甲基、氧原子、硫原子、一取代氨基等连接基团相互键合以形成环。

[0089] 7) 根据上述6)所述的有机EL元件, 其中, 所述由通式(2)或(3)所表示的化合物为由下述通式(4)~(7)中的任一个所表示的化合物。

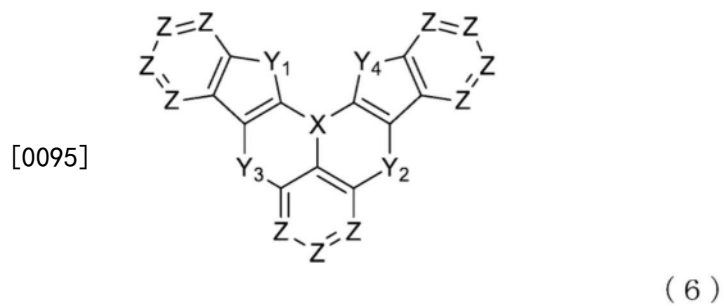
[0090] [化7]



[0092] [化8]



[0094] [化9]



[0096] [化10]

在下述的记载中详细地说明。

[0117] 在上述通式(2)和(3)中的 $Y_1 \sim Y_3$ 为 $N-R_2$ 、 $C-R_3R_4$ 或 $Si-R_5R_6$ 的情况下,作为由 $R_2 \sim R_6$ 所表示的“可具有取代基的碳原子数1~6的直链状或支链状的烷基”、“可具有取代基的碳原子数5~10的环烷基”或“可具有取代基的碳原子数2~6的直链状或支链状的烯基”中的“碳原子数1~6的直链状或支链状的烷基”、“碳原子数5~10的环烷基”或“碳原子数2~6的直链状或支链状的烯基”,具体地,能够列举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、新戊基、正己基、环戊基、环己基、1-金刚烷基、2-金刚烷基、乙烯基、烯丙基、异丙烯基、2-丁烯基等。另外,它们可具有取代基,作为取代基,能够列举出与关于上述通式(1)中的 R_1 所表示的“可具有取代基的碳原子数1~6的直链状或支链状的烷基”中的“取代基”所示的基团同样的基团。

[0118] 在上述通式(2)和(3)中的 $Y_1 \sim Y_3$ 为 $N-R_2$ 、 $C-R_3R_4$ 或 $Si-R_5R_6$ 的情况下,作为由 $R_2 \sim R_6$ 所表示的“可具有取代基的碳原子数1~6的直链状或支链状的烷氧基”或“可具有取代基的碳原子数5~10的环烷氧基”中的“碳原子数1~6的直链状或支链状的烷氧基”或“碳原子数5~10的环烷氧基”,具体地,能够列举出甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、叔丁氧基、正戊氧基、正己氧基、环戊氧基、环己氧基、环庚氧基、环辛氧基、1-金刚烷氧基、2-金刚烷氧基等。

[0119] 另外,这些基团可具有取代基,作为取代基,能够列举出与关于上述通式(1)中的 R_1 所表示的“可具有取代基的碳原子数1~6的直链状或支链状的烷基”中的“取代基”所示的基团同样的基团。

[0120] 在上述通式(2)和(3)中的 $Y_1 \sim Y_3$ 为 $N-R_2$ 、 $C-R_3R_4$ 或 $Si-R_5R_6$ 的情况下,作为由 $R_2 \sim R_6$ 所表示的“取代或未取代的芳族烃基”、“取代或未取代的稠合多环芳族基团”或“取代或未取代的芳族杂环基”中的“芳族烃基”、“稠合多环芳族基团”或“芳族杂环基”,具体地,能够列举出苯基、联苯基、三联苯基、萘基、蒽基、菲基、吡啶基、嘧啶基、三嗪基、咪唑基、吡咯基、噻吩基等。另外,这些基团可具有取代基,作为取代基,能够列举出与关于上述通式(1)中的 R_1 所表示的“可具有取代基的碳原子数1~6的直链状或支链状的烷基”中的“取代基”所示的基团同样的基团。

[0121] 在上述通式(2)和(3)中的 $Y_1 \sim Y_3$ 为 $N-R_2$ 、 $C-R_3R_4$ 或 $Si-R_5R_6$ 的情况下,作为由 $R_2 \sim R_6$ 所表示的“取代或未取代的芳氧基”中的“芳氧基”,具体地,能够列举出苯氧基、联苯氧基、三联苯氧基、萘氧基、蒽氧基、菲氧基、芴氧基、茚氧基、茚氧基、茚氧基、茚氧基等。另外,这些基团可具有取代基,作为取代基,能够列举出与关于上述通式(1)中的 R_1 所表示的“可具有取代基的碳原子数1~6的直链状或支链状的烷基”中的“取代基”所示的基团同样的基团。

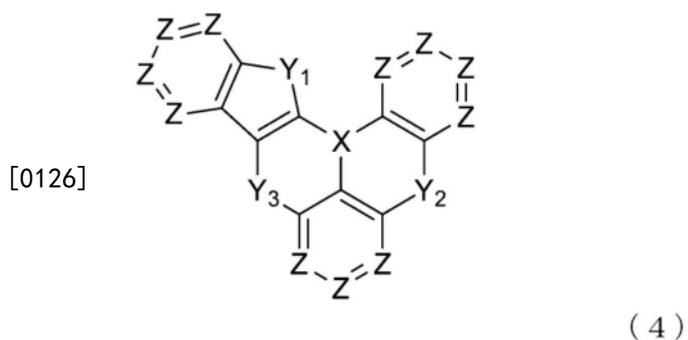
[0122] 在上述通式(2)和(3)中,作为 $Q_1 \sim Q_3$ 的“取代或未取代的芳族烃”或“取代或未取代的芳族杂环”中的“芳族烃”或“芳族杂环”,优选苯、萘、菲、吡啶、嘧啶、茚、苯并咪唑、苯并噻吩、吡啶,更优选苯、萘。

[0123] 在上述通式(2)和(3)中,作为 Y_1 ,优选 $N-R_2$ 、O、S,更优选O、S。另外,在上述通式(2)和(3)中,优选 Y_2 和 Y_3 中的至少一者为 $N-R_2$,更优选两者都为 $N-R_2$ 。作为 R_2 ,优选“取代或未取代的芳族烃基”、“取代或未取代的稠合多环芳族基团”,更优选取代或未取代的苯基、联苯基、三联苯基、萘基。上述通式(2)和(3)中的X可为B。

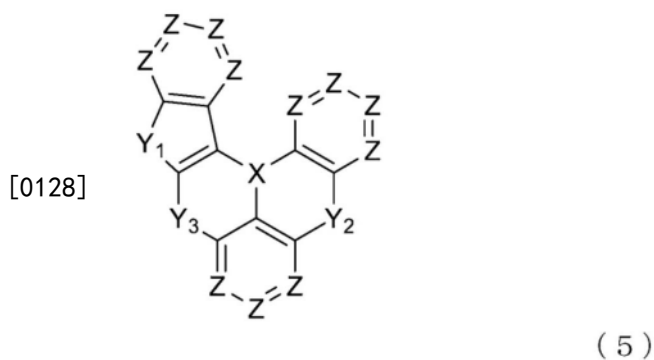
[0124] 由上述通式(2)和(3)所表示的化合物可为具有下述通式(4)~(7)中的任一个所

示的骨架结构的化合物。

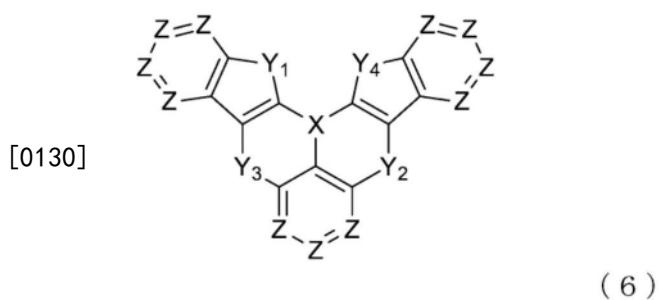
[0125] [化11]



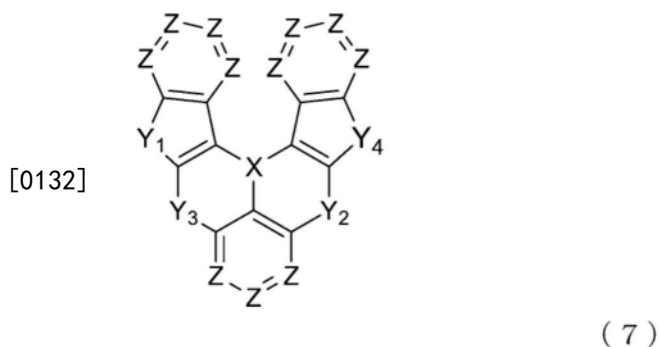
[0127] [化12]



[0129] [化13]



[0131] [化14]



[0133] 通式(4)~(7)中,X、Y₁、Y₂、Y₃与上述通式(2)和(3)的基团定义相同。

[0134] Y₄为选自N-R₂、C-R₃R₄、O、S、Se或Si-R₅R₆中的任1个,

[0135] R₂~R₆与上述通式(2)和(3)的基团定义相同。

[0136] Z可彼此相同也可不同,为CR₇或N,

[0137] R₇可彼此相同也可不同,表示氢原子、氘原子、卤素基团、氰基、硝基、可具有取代

基的碳原子数1~6的直链状或支链状的烷基、可具有取代基的碳原子数5~10的环烷基、可具有取代基的碳原子数1~6的直链状或支链状的烷氧基、可具有取代基的碳原子数1~6的直链状或支链状的烷硫氧基、可具有取代基的碳原子数1~6的直链状或支链状的烷基胺基、可具有取代基的碳原子数3~10的直链状或支链状的烷基甲硅烷基、取代或未取代的芳族烃基、取代或未取代的芳族杂环基、取代或未取代的芳氧基、取代或未取代的芳硫氧基、取代或未取代的芳基胺基、取代或未取代的芳基甲硅烷基。

[0138] 另外, R_7 在各基团之间能够相互键合, 或者与邻接的取代基键合以形成脂肪族或芳族的单一环或多环, 上述脂肪族或芳族的单一环或多环的碳原子能够被选自N、S和O中的任一个或多个杂原子置换。

[0139] 作为由通式(4)~(7)中的 R_7 所表示的“可具有取代基的碳原子数1~6的直链状或支链状的烷基”或“可具有取代基的碳原子数5~10的环烷基”中的“碳原子数1~6的直链状或支链状的烷基”或“碳原子数5~10的环烷基”, 具体地, 能够列举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、新戊基、正己基、环戊基、环己基、1-金刚烷基、2-金刚烷基等。另外, 它们可具有取代基, 作为取代基, 能够列举出与关于上述通式(1)中的 R_1 所表示的“可具有取代基的碳原子数1~6的直链状或支链状的烷基”中的“取代基”所示的基团同样的基团。

[0140] 作为由通式(4)~(7)中的 R_7 所表示的“可具有取代基的碳原子数1~6的直链状或支链状的烷氧基”中的“碳原子数1~6的直链状或支链状的烷氧基”, 具体地, 能够列举出甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、叔丁氧基、正戊氧基、正己氧基等。另外, 这些基团可具有取代基, 作为取代基, 能够列举出与关于上述通式(1)中的 R_1 所表示的“可具有取代基的碳原子数1~6的直链状或支链状的烷基”中的“取代基”所示的基团同样的基团。

[0141] 作为由通式(4)~(7)中的 R_7 所表示的“可具有取代基的碳原子数1~6的直链状或支链状的烷硫氧基”中的“碳原子数1~6的直链状或支链状的烷硫氧基”, 具体地, 能够列举出甲硫氧基、乙硫氧基、正丙硫氧基、异丙硫氧基、正丁硫氧基、异丁硫氧基、叔丁硫氧基、正戊硫氧基、异戊硫氧基、新戊硫氧基、正己硫氧基等。另外, 它们可具有取代基, 作为取代基, 能够列举出与关于上述通式(1)中的 R_1 所表示的“可具有取代基的碳原子数1~6的直链状或支链状的烷基”中的“取代基”所示的基团同样的基团。

[0142] 作为由通式(4)~(7)中的 R_7 所表示的“可具有取代基的碳原子数1~6的直链状或支链状的烷基氨基”中的“碳原子数1~6的直链状或支链状的烷基胺基”, 具体地, 能够列举出甲基胺基、乙基胺基、正丙基胺基、异丙基胺基、正丁基胺基、异丁基胺基、叔丁基胺基、正戊基胺基、异戊基胺基、新戊基胺基、正己基胺基等。另外, 它们可具有取代基, 作为取代基, 能够列举出与关于上述通式(1)中的 R_1 所表示的“可具有取代基的碳原子数1~6的直链状或支链状的烷基”中的“取代基”所示的基团同样的基团。

[0143] 作为由通式(4)~(7)中的 R_7 所表示的“可具有取代基的碳原子数3~10的直链状或支链状的烷基甲硅烷基”中的“碳原子数3~10的直链状或支链状的烷基甲硅烷基”, 具体地, 能够列举出三甲基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基、三正丙基甲硅烷基、三异丙基甲硅烷基、正丁基二甲基甲硅烷基、异丁基二甲基甲硅烷基、叔丁基二甲基甲硅烷基等。另外, 它们可具有取代基, 作为取代基, 能够列举出与关于上述通式(1)中的 R_1 所表示的“可具有取代基的碳原子数1~6的直链状或支链状的烷基”中的“取代基”所示的基团同样的基团。

[0144] 作为由通式(4)~(7)中的 R_7 所表示的“取代或未取代的芳族烃基”或“取代或未取代的芳族杂环基”中的“芳族烃基”或“芳族杂环基”，具体地，能够列举出苯基、联苯基、三联苯基、萘基、蒽基、菲基、吡啶基、嘧啶基、三嗪基、呋喃基、吡咯基、噻吩基等。另外，它们可具有取代基，作为取代基，能够列举出与关于上述通式(1)中的 R_1 所表示的“可具有取代基的碳原子数1~6的直链状或支链状的烷基”中的“取代基”所示的基团同样的基团。

[0145] 作为由通式(4)~(7)中的 R_7 所表示的“取代或未取代的芳氧基”中的“芳氧基”，具体地，能够列举出苯氧基、联苯氧基、三联苯氧基、萘氧基、蒽氧基、菲氧基、芴氧基、茛氧基、茚氧基、茚氧基、茚氧基等。另外，它们可具有取代基，作为取代基，能够列举出与关于上述通式(1)中的 R_1 所表示的“可具有取代基的碳原子数1~6的直链状或支链状的烷基”中的“取代基”所示的基团同样的基团。

[0146] 作为由通式(4)~(7)中的 R_7 所表示的“取代或未取代的芳硫氧基”中的“芳硫氧基”，具体地，能够列举出苯硫氧基、联苯硫氧基、三联苯硫氧基、萘硫氧基、蒽硫氧基、菲硫氧基、芴硫氧基、茛硫氧基、茚硫氧基、茚硫氧基、茚硫氧基等。另外，它们可具有取代基，作为取代基，能够列举出与关于上述通式(1)中的 R_1 所表示的“可具有取代基的碳原子数1~6的直链状或支链状的烷基”中的“取代基”所示的基团同样的基团。

[0147] 作为由通式(4)~(7)中的 R_7 所表示的“取代或未取代的芳基胺基”中的“芳基胺基”，具体地，能够列举出苯基胺基、联苯基胺基、三联苯基胺基、萘基胺基、蒽基胺基、菲基胺基、芴基胺基、茛基胺基、茚基胺基、茚基胺基、茚基胺基等。另外，它们可具有取代基，作为取代基，能够列举出与关于上述通式(1)中的 R_1 所表示的“可具有取代基的碳原子数1~6的直链状或支链状的烷基”中的“取代基”所示的基团同样的基团。

[0148] 作为由通式(4)~(7)中的 R_7 所表示的“取代或未取代的芳基甲硅烷基”中的“芳基甲硅烷基”，具体地，能够列举出三苯基甲硅烷基、三萘基甲硅烷基、三联苯基甲硅烷基等。另外，它们可具有取代基，作为取代基，能够列举出与关于上述通式(1)中的 R_1 所表示的“可具有取代基的碳原子数1~6的直链状或支链状的烷基”中的“取代基”所示的基团同样的基团。

[0149] 将适合用于本实施方式的有机EL元件的、由上述通式(1)所表示的芳基胺化合物中优选的化合物的具体实例示于图1~图4中，但并不限于这些化合物。

[0150] 将适合用于本实施方式的有机EL元件的、由上述通式(2)所表示的化合物中优选的化合物的具体实例示于图5~图6中，但本发明并不限于这些化合物。

[0151] 将适合用于本实施方式的有机EL元件的、由上述通式(3)所表示的化合物中优选的化合物的具体实例示于图7中，但本发明并不限于这些化合物。

[0152] 由通式(1)所表示的芳基胺化合物的精制可通过采用柱色谱的精制、采用硅胶、活性炭、活性白土等的吸附精制、采用溶剂的重结晶、晶析法、升华精制法等进行。化合物的鉴定可采用NMR分析进行。作为物性值，可进行熔点、玻璃化转变温度(T_g)和功函数的测定。熔点成为蒸镀性的指标，玻璃化转变温度(T_g)成为薄膜状态的稳定性的指标，功函数成为空穴传输性、空穴阻挡性的指标。此外，就用于本实施方式的有机EL元件的化合物而言，可使用通过采用柱色谱的精制、采用硅胶、活性炭、活性白土等的吸附精制、采用溶剂的重结晶、晶析法、升华精制法等进行精制后最后采用升华精制法精制得到的产物。

[0153] 熔点和玻璃化转变温度(T_g)使用粉体、采用高灵敏度差示扫描量热计(Bruker

AXS制造、DSC3100SA)测定。对由通式(1)所表示的化合物的玻璃化转变温度并无特别限定,从形成的薄膜的稳定性的观点考虑,优选为80℃以上,更优选为100℃以上,特别优选为110℃以上。对玻璃化转变温度的上限并无特别限定,例如能够采用250℃以下的化合物。

[0154] 就功函数而言,在ITO基板上制造100nm的薄膜,采用电离电位测定装置(住友重机械工业株式会社制造、PYS-202)求得。使用由通式(1)所表示的化合物在ITO基板上制造的、膜厚100nm的蒸镀膜的功函数并无特别限定,优选比5.4eV大。对该蒸镀膜的功函数的上限并无特别限定,例如能够制成7.0eV以下的蒸镀膜。

[0155] 作为本实施方式的有机EL元件的结构,可列举出在基板上依次由阳极、空穴传输层、发光层、电子传输层和阴极构成的结构、另外在阳极与空穴传输层之间具有空穴注入层的结构、在发光层与电子传输层之间具有空穴阻挡层的结构、在电子传输层与阴极之间具有电子注入层的结构。在这些多层结构中,可省略或兼作若干层有机层,例如可以成为兼作空穴注入层和空穴传输层的构成、兼作电子注入层和电子传输层的构成等。另外,可以成为将2层以上的具有同一功能的有机层层叠的构成,可以是将2层空穴传输层层叠的构成、将2层发光层层叠的构成、将2层电子传输层层叠的构成等。作为本实施方式的有机EL元件的结构,空穴传输层为第一空穴传输层与第二空穴传输层的2层结构,此时的第二空穴传输层与发光层邻接,具有作为电子阻挡层的功能。

[0156] 作为本实施方式的有机EL元件的阳极,使用ITO、金这样的功函数大的电极材料。作为本实施方式的有机EL元件的空穴注入层,可以使用星爆型的三苯基胺衍生物、各种三苯基胺4聚体等材料;以酞菁铜为代表的卟啉化合物;六氰基氮杂苯并[9,10]菲这样的受体性的杂环化合物、涂布型的高分子材料等。就这些材料而言,除了蒸镀法以外,也能够采用旋涂法、喷墨法等公知的方法进行薄膜形成。

[0157] 作为本实施方式的有机EL元件的能够用作第一空穴传输层的空穴传输性的材料,除了N,N'-二苯基-N,N'-二(间甲苯基)联苯胺(TPD)、N,N'-二苯基-N,N'-二(α-萘基)联苯胺(NPD)、N,N,N',N'-四(联苯基)联苯胺等联苯胺衍生物、1,1-双[4-(二-4-甲基氨基)苯基]环己烷(TAPC)以外,也能够使用在分子中具有将4个三苯基胺结构用单键或不含杂原子的2价基团连接的结构芳基胺化合物、或在分子中具有将2个三苯基胺结构用单键或不含杂原子的2价基团连接的结构芳基胺化合物等各种三苯基胺衍生物等有机胺化合物。它们可单独地成膜,也可作为与其他材料一起混合成膜的单层使用,也可作为单独成膜的层彼此、混合成膜的层彼此、或单独成膜的层与混合成膜的层的层叠结构。就这些材料而言,除了蒸镀法以外,也能够采用旋涂法、喷墨法等公知的方法进行薄膜形成。

[0158] 另外,在空穴注入层或第一空穴传输层中,能够使用对于在该层中通常使用的材料进一步将三溴苯基胺六氯化铈、轴烯衍生物(例如,参照专利文献6)等进行P掺杂而成的产物、TPD等在其部分结构中具有联苯胺衍生物的结构的高分子化合物等。

[0159] 作为本实施方式的有机EL元件的、位于发光层侧的第二空穴传输层,使用由上述通式(1)所表示的芳基胺化合物。作为能够与由上述通式(1)所表示的芳基胺化合物混合或同时使用的空穴传输性的材料,能够列举出4,4',4''-三(N-咔唑基)三苯基胺(TCTA)、9,9-双[4-(咔唑-9-基)苯基]芴、1,3-双(咔唑-9-基)苯(mCP)、2,2-双(4-咔唑-9-基苯基)金刚烷(Ad-Cz)等咔唑衍生物、以9-[4-(咔唑-9-基)苯基]-9-[4-(三苯基甲硅烷基)苯基]-9H-芴为代表的具有三苯基甲硅烷基和三芳基胺结构的化合物等具有电子阻挡作用的化合物。

[0160] 它们可单独地成膜,也可作为与其他材料一起混合成膜的单层使用,也可作为单独成膜的层彼此、混合成膜的层彼此、或单独成膜的层与混合成膜的层的层叠结构。就这些材料而言,除了蒸镀法以外,也能够采用旋涂法、喷墨法等公知的方法进行薄膜形成。

[0161] 作为本实施方式的有机EL元件的蓝色发光层,优选使用在分子中具有茈骨架的茈衍生物、由上述通式(2)或(3)所表示的化合物。此外,也能够使用各种金属络合物、蒽衍生物、双苯乙烯基苯衍生物、噻唑衍生物等。另外,可用主体材料和掺杂剂材料构成发光层,这种情况下,作为主体材料,优选使用在分子中具有蒽骨架的蒽衍生物。另外,作为掺杂剂材料,优选使用在分子中具有茈骨架的茈衍生物、由上述通式(2)或(3)所表示的化合物,此外,也能够使用具有吡啶环作为稠合环的部分结构的杂环化合物、具有咪唑环作为稠合环的部分结构的杂环化合物、咪唑衍生物、苯并咪唑衍生物、聚二烷基苄衍生物、茈衍生物、茈并菲衍生物等。它们可单独地成膜,也可作为与其他材料一起混合成膜的单层使用,也可作为单独成膜的层彼此、混合成膜的层彼此、或单独成膜的层与混合成膜的层的层叠结构。

[0162] 另外,作为发光材料,也能够使用磷光发光体。作为磷光发光体,能够使用铽、铂等的金属络合物的磷光发光体。使用FIrpic、FIr6等蓝色的磷光发光体,作为此时的主体材料,优选使用在分子中具有蒽骨架的蒽衍生物。此外,作为空穴注入、传输性的主体材料,也能够使用4,4'-二(N-咪唑基)联苯(CBP)、TCTA、mCP等咪唑衍生物等。作为电子传输性的主体材料,能够使用对-双(三苯基甲硅烷基)苯(UGH2)、2,2',2''-(1,3,5-亚苯基)-三(1-苯基-1H-苯并咪唑)(TPBI)等,能够制造高性能的有机EL元件。

[0163] 就磷光性的发光材料在主体材料中的掺杂而言,为了避免浓度消光,相对于发光层整体,优选以1~30重量%的范围,通过共蒸镀来掺杂。

[0164] 就这些材料而言,除了蒸镀法以外,也能够采用旋涂法、喷墨法等公知的方法进行薄膜形成。

[0165] 作为本实施方式的有机EL元件的空穴阻挡层,除了浴铜灵(BCP)等菲咯啉衍生物、双(2-甲基-8-喹啉)-4-苯基苯酚铝(III)(以下简称为BA1q)等羟基喹啉衍生物的金属络合物以外,也能够使用各种稀土络合物、三唑衍生物、三嗪衍生物、噻二唑衍生物等具有空穴阻挡作用的化合物。这些材料可兼作电子传输层的材料。它们可单独地成膜,也可作为与其他材料一起混合成膜的单层使用,也可作为单独成膜的层彼此、混合成膜的层彼此、或单独成膜的层与混合成膜的层的层叠结构。就这些材料而言,除了蒸镀法以外,也能够采用旋涂法、喷墨法等公知的方法进行薄膜形成。

[0166] 作为本实施方式的有机EL元件的电子传输层,能够使用以Alq₃、BA1q为首的羟基喹啉衍生物的金属络合物、各种金属络合物、三唑衍生物、三嗪衍生物、噻二唑衍生物、吡啶衍生物、嘧啶衍生物、苯并咪唑衍生物、噻二唑衍生物、蒽衍生物、碳二亚胺衍生物、喹啉衍生物、吡啶并吡啶衍生物、菲咯啉衍生物、噻咯衍生物等。它们可单独地成膜,也可作为与其他材料一起混合成膜的单层使用,也可作为单独成膜的层彼此、混合成膜的层彼此、或单独成膜的层与混合成膜的层的层叠结构。就这些材料而言,除了蒸镀法以外,也能够采用旋涂法、喷墨法等公知的方法进行薄膜形成。

[0167] 作为本实施方式的有机EL元件的电子注入层,能够使用氟化锂、氟化铯等碱金属盐、氟化镁等碱土金属盐、羟基喹啉锂等羟基喹啉衍生物的金属络合物、氧化铝等金属氧化物、或者镱(Yb)、钐(Sm)、钙(Ca)、锶(Sr)、铯(Cs)等金属等,在电子传输层与阴极的优选的

选择下,能够将其省略。

[0168] 进而,在电子注入层或电子传输层中,能够使用对于在该层中通常使用的材料进一步将铯等金属进行N掺杂而成的产物。

[0169] 作为本实施方式的有机EL元件的阴极,将铝这样的功函数低的电极材料、镁银合金、镁铟合金、铝镁合金这样的功函数更低的合金用作电极材料。

[0170] 实施例

[0171] 以下,对于本发明的实施方式,采用实施例具体地说明,但本发明并不限定于以下的实施例。

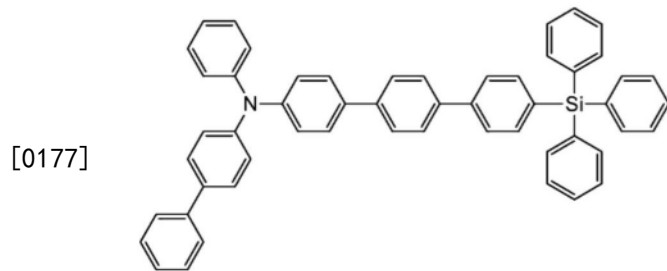
[0172] [实施例1]

[0173] <N-([1,1'-联苯]-4-基)-N-苯基-4''-(三苯基甲硅烷基)-[1,1':4',1''-三联苯]-4-胺(1-11)的合成>

[0174] 在经氮气置换的反应容器中加入4'-溴-N-苯基-[1,1'-联苯]-4-胺30.0g、1-溴-4-(三苯基甲硅烷基)苯36.9g、甲苯240mL、乙醇120mL、将碳酸钾22.3g溶解于精制水90mL而成的水溶液,边照射30分钟超声波,边通入氮气。加入四(三苯基磷)钯3.7g,回流搅拌18小时。冷却后分液,将有机层用自来水200mL、饱和食盐水200mL依次清洗。将有机层用无水硫酸镁干燥,通过过滤除去干燥剂。将滤液浓缩,在残渣中加入氯苯450mL,加热、搅拌。在80℃下加入硅胶24g,搅拌1小时,通过热过滤将固体除去。将滤液浓缩,将残渣用氯苯进行重结晶,从而得到N-苯基-4''-(三苯基甲硅烷基)-[1,1':4',1''-三联苯]-4-胺的淡黄色粉体38.0g(收率81%)。

[0175] 在经氮气置换的反应容器中加入N-苯基-4''-(三苯基甲硅烷基)-[1,1':4',1''-三联苯]-4-胺8.5g、4-溴联苯3.9g、叔丁氧基钠2.1g、甲苯125mL,边照射30分钟超声波,边通入氮气。加入乙酸钯0.1g、叔丁基磷的50%甲苯溶液0.2g,加热,回流搅拌3小时。冷却到80℃,通过热过滤将无机物除去。将滤液加热、搅拌,在80℃下加入硅胶10g,搅拌1小时,通过热过滤除去固体。将滤液浓缩,对残渣用柱色谱精制,从而得到N-([1,1'-联苯]-4-基)-N-苯基-4''-(三苯基甲硅烷基)-[1,1':4',1''-三联苯]-4-胺(1-11)的白色固体7.2g(收率67%)。

[0176] [化15]



(1-11)

[0178] 对于得到的白色粉体,使用NMR鉴定结构。

[0179] 用¹H-NMR(CDC1₃)检测出以下的41个氢的信号。

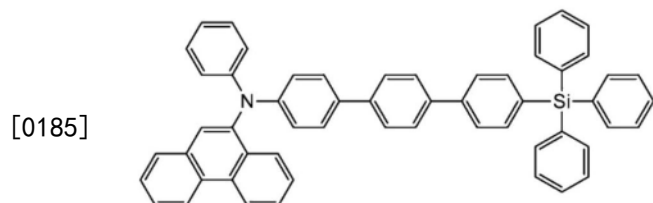
[0180] δ(ppm) = 7.49-7.70(20H)、7.35-7.46(11H)、7.27-7.32(3H)、7.18-7.21(6H)、7.04-7.08(1H)。

[0181] [实施例2]

[0182] <N-苯基-N-(4''-(三苯基甲硅烷基)-[1,1':4',1''-三联苯]-4-基)菲-9-胺(1-27)的合成>

[0183] 在经氮气置换的反应容器中加入N-苯基-4''-(三苯基甲硅烷基)-[1,1':4',1''-三联苯]-4-胺8.5g、9-溴菲4.3g、叔丁氧基钠2.1g、甲苯130mL,边照射30分钟超声波,边通入氮气。加入乙酸钡0.1g、叔丁基膦的50%甲苯溶液0.2g,加热,回流搅拌3小时。冷却到80℃,通过热过滤将无机物除去。将滤液加热、搅拌,在80℃下加入硅胶10g,搅拌1小时,通过热过滤除去固体。将滤液浓缩,对残渣用柱色谱进行精制,从而得到N-苯基-N-(4''-(三苯基甲硅烷基)-[1,1':4',1''-三联苯]-4-基)菲-9-胺的白色固体6.7g(收率60%)。

[0184] [化16]



(1-27)

[0186] 对于得到的白色粉体,使用NMR鉴定结构。

[0187] 用¹H-NMR(CDCl₃)检测出以下的41个氢的信号。

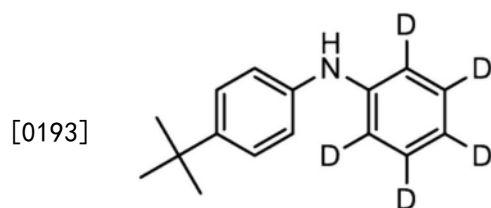
[0188] δ (ppm) = 8.69-8.75 (2H)、8.06-8.08 (1H)、7.75-7.77 (1H)、7.36-7.65 (30H)、7.13-7.25 (6H)、6.96-6.99 (1H)。

[0189] [实施例3]

[0190] <化合物(2-11)的合成>

[0191] 在反应容器中加入1-溴苯(D-取代):45.0g、4-叔丁基苯胺:58.0g、乙酸钡(II):1.0g、叔丁氧基钠:30.0g、双(二苯基膦基)-1,1'-联萘:2.0g、甲苯:450mL,回流搅拌24小时。自然冷却后,浓缩,采用柱色谱进行精制,从而得到下述化合物(2-11a)的粉体:49.9g(收率78%)。

[0192] [化17]

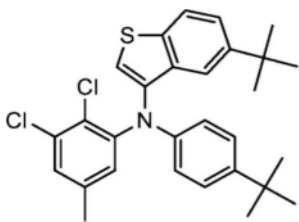


(2-11a)

[0194] 在反应容器中加入上述化合物(2-11a):20.0g、下述化合物(2-11b):18.4g、乙酸钡(II):0.5g、叔丁氧基钠:18.9g、三(叔丁基)膦:0.8g、甲苯:200mL,回流搅拌24小时。自然冷却后,浓缩,采用柱色谱进行精制,从而得到下述化合物(2-11c)的粉体:21.5g(收率84%)。

[0195] [化18]

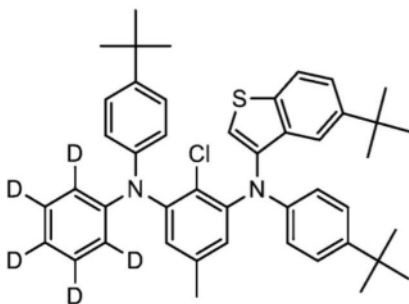
[0196]



(2-11b)

[0197] [化19]

[0198]

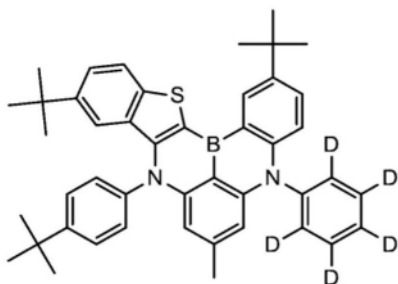


(2-11c)

[0199] 在反应容器中加入上述化合物(2-11c):12.0g、叔丁基苯120ml,在-78℃下滴加正丁基锂42.5ml后,边在60℃下搅拌3小时,边通入氮气。接着,在-78℃下滴加三溴化硼11.3g后,在常温下搅拌1小时,进而在0℃下滴加N,N-二异丙基乙胺5.9g后,在120℃下搅拌2小时。自然冷却后,加入乙酸钠水溶液,搅拌,用乙酸乙酯萃取,将有机层浓缩后,采用柱色谱进行精制,从而得到下述化合物(2-11)的粉体:1.7g(收率11%)。

[0200] [化20]

[0201]



(2-11)

[0202] [实施例4]

[0203] 对于由通式(1)所表示的芳基胺化合物,采用高灵敏度差示扫描量热计(Bruker AXS制造、DSC3100SA)测定玻璃化转变温度。

[0204] 玻璃化转变温度

[0205] 实施例1的化合物(1-11) 107℃

[0206] 实施例2的化合物(1-27) 128℃

[0207] 实施例1~2的由通式(1)所表示的芳基胺化合物具有100℃以上的玻璃化转变温度,表示薄膜状态稳定。

[0208] [实施例5]

[0209] 使用实施例1~2的由通式(1)所表示的芳基胺化合物,在ITO基板上制造膜厚100nm的蒸镀膜,采用电离电位测定装置(住友重机械工业株式会社制造、PYS-202)测定功

函数。

[0210] 功函数

[0211] 实施例1的化合物(1-11) 5.78eV

[0212] 实施例2的化合物(1-27) 5.82eV

[0213] 可知实施例1~2的由通式(1)所表示的芳基胺化合物与NPD、TPD等一般的空穴传输材料具有的功函数5.4eV相比,显示出合适的能级,具有良好的空穴传输能力。

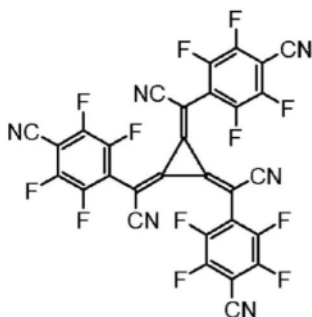
[0214] [实施例6]

[0215] 就有机EL元件而言,如图8所示,准备在玻璃基板1上作为透明阳极2预先形成反射ITO电极而成的产物,在其上依次蒸镀空穴注入层3、第一空穴传输层4、第二空穴传输层5、发光层6、电子传输层7、电子注入层8、阴极9、和封盖层10而制造得到。

[0216] 具体地,在异丙醇中,对依次制造有膜厚50nm的ITO、膜厚100nm的银合金的反射膜、膜厚5nm的ITO的玻璃基板1进行20分钟的超声波清洗后,在加热到250℃的热板上,进行10分钟干燥。然后,进行15分钟的UV臭氧处理后,将该带有ITO的玻璃基板安装于真空蒸镀机内,减压到0.001Pa以下。接着,将下述结构式的电子受体(Acceptor-1)和下述结构式的化合物(HTM-1)以蒸镀速度比成为Acceptor-1:化合物(HTM-1)=3:97的蒸镀速度,二元蒸镀为透明阳极2,以覆盖透明阳极2的方式形成空穴注入层3以使膜厚成为10nm。在该空穴注入层3上,采用下述结构式的化合物(HTM-1)形成第一空穴传输层4以使膜厚成为140nm。在该第一空穴传输层4上,采用实施例1的化合物(1-11)形成第二空穴传输层5以使膜厚成为5nm。在该第二空穴传输层5上,将实施例3的化合物(2-11)和下述结构式的化合物(EMH-1)以蒸镀速度比成为化合物(2-11):化合物(EMH-1)=5:95的蒸镀速度进行二元蒸镀,形成发光层6以使膜厚成为20nm。在该发光层6上,将下述结构式的化合物(ETM-1)和下述结构式的化合物(ETM-2)以蒸镀速度比成为化合物(ETM-1):化合物(ETM-2)=50:50的蒸镀速度进行二元蒸镀,形成电子传输层7以使膜厚成为30nm。在该电子传输层7上,采用氟化锂形成电子注入层8以使膜厚成为1nm。在该电子注入层8上,采用镁银合金形成阴极9以使膜厚成为12nm。最后,采用下述结构式的化合物(CPL-1)形成封盖层10以使膜厚成为60nm。对于制造的有机EL元件,在大气中、常温下进行施加直流电压的发光特性的测定。将其结果汇总示于表1。

[0217] [化21]

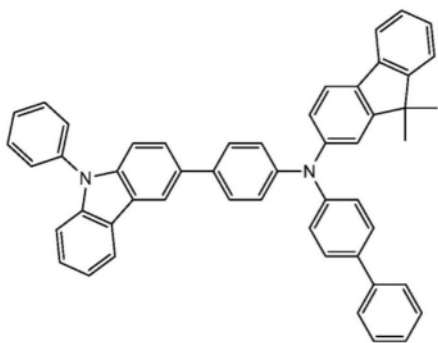
[0218]



(Acceptor-1)

[0219] [化22]

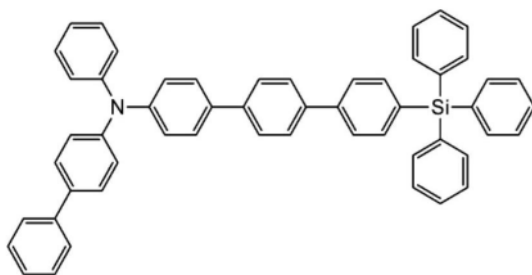
[0220]



(HTM-1)

[0221] [化23]

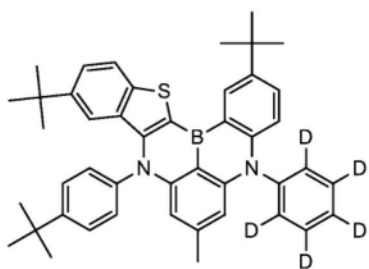
[0222]



(1-11)

[0223] [化24]

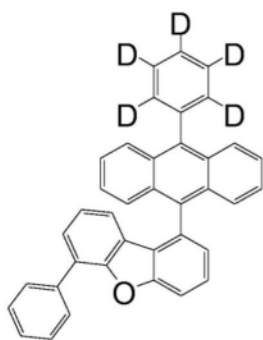
[0224]



(2-11)

[0225] [化25]

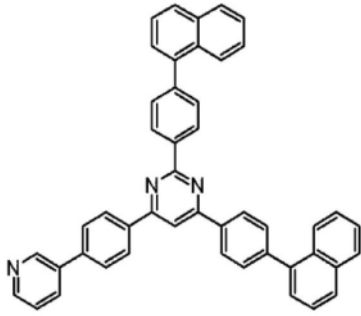
[0226]



(EMH-1)

[0227] [化26]

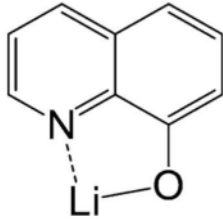
[0228]



(ETM-1)

[0229] [化27]

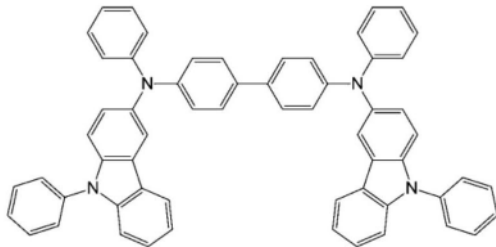
[0230]



(ETM-2)

[0231] [化28]

[0232]



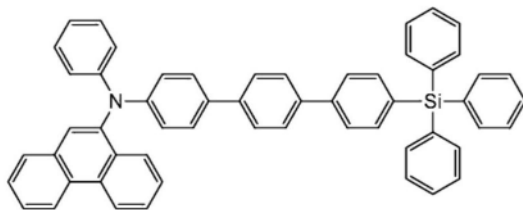
(CPL-1)

[0233] [实施例7]

[0234] 除了在实施例6中,作为第二空穴传输层5的材料,代替实施例1的化合物(1-11)而使用实施例2的化合物(1-27)以外,在同样的条件下制造有机EL元件。对于制造的有机EL元件,在大气中、常温下进行特性测定。将对制造的有机EL元件施加直流电压时的发光特性的测定结果汇总示于表1中。

[0235] [化29]

[0236]

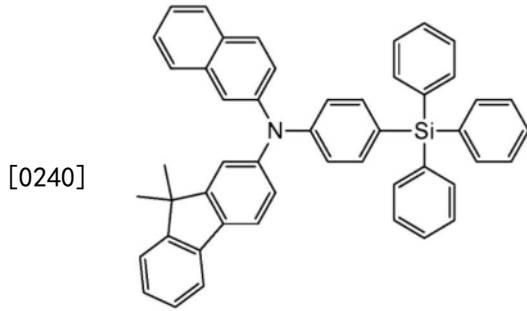


(1-27)

[0237] [比较例1]

[0238] 为了比较,除了在实施例6中,作为第二空穴传输层5的材料,代替实施例1的化合物(1-11)而使用下述结构式的化合物(HTM-2)以外,在同样的条件下制造有机EL元件。对于制造的有机EL元件,在大气中、常温下进行特性测定。将对制造的有机EL元件施加直流电压时的发光特性的测定结果汇总示于表1中。

[0239] [化30]

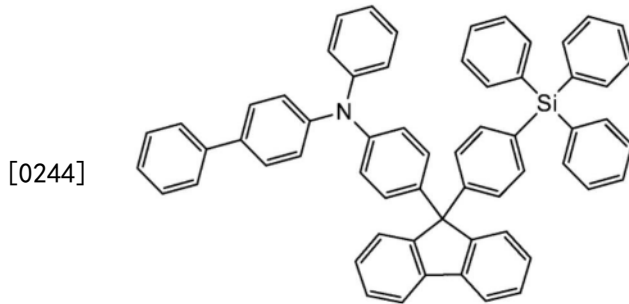


(HTM-2)

[0241] [比较例2]

[0242] 为了比较,除了在实施例6中,作为第二空穴传输层5的材料,代替实施例1的化合物(1-11)而使用下述结构式的化合物(HTM-3)以外,在同样的条件下制造有机EL元件。对于制造的有机EL元件,在大气中、常温下进行特性测定。将对制造的有机EL元件施加直流电压时的发光特性的测定结果汇总示于表1中。

[0243] [化31]



(HTM-3)

[0245] 使用实施例6~7和比较例1~2中制造的有机EL元件,将测定元件寿命的结果汇总示于表1。就元件寿命而言,作为将发光开始时的发光亮度(初期亮度)设为2000cd/m²并进行恒电流驱动时,至发光亮度衰减到1900cd/m²(相当于将初期亮度设为100%时的95%:95%衰减)的时间来测定。

[0246] [表1]

[0247]

	第二空穴传输层	电压[V] (@10mA/cm ²)	亮度[cd/m ²] (@10mA/cm ²)	发光效率[cd/A] (@10mA/cm ²)	电力效率[lm/W] (@10mA/cm ²)	元件寿命 95%衰减
实施例6	化合物 1-11	3.31	1047	10.49	9.87	456
实施例7	化合物 1-27	3.34	1032	10.34	9.72	383
比较例1	HTM-2	3.41	993	9.93	9.18	336
比较例2	HTM-3	3.44	968	9.69	8.96	301

[0248] 如表1所示,就使电流密度10mA/cm²的电流流过时的发光效率而言,比较例1~2的有机EL元件为9.69~9.93cd/A,而在实施例6~7的有机EL元件中,为10.34~10.49cd/A,为高效率。另外,在电力效率上,比较例1~2的有机EL元件为8.96~9.18lm/W,而在实施例6~7的有机EL元件中,为9.72~9.87lm/W,为高效率。进而,在元件寿命(95%衰减)上,可知比较例1~2的有机EL元件为301~336小时,而在实施例6~7的有机EL元件中,为383~456小

时,寿命加长。

[0249] 由以上的结果可知,由通式(1)所表示的具有特定的结构的芳基胺化合物与作为以往的空穴传输材料的芳基胺化合物相比,空穴的迁移率大,具有优异的电子的阻挡能力。进而,可知将使用有该芳基胺化合物的第二空穴传输层、与以通式(2)或通式(3)所表示的化合物作为蓝色发光性掺杂剂的蓝色发光层一起使用的有机EL元件与以往的有机EL元件相比,发光效率高、并且能够实现长寿命的有机EL元件。

[0250] 参照特定的方式对本发明详细地进行了说明,对于本领域技术人员而言,在不脱离本发明的精神和范围的情况下能够进行各种改变和修正,是显而易见的。

[0251] 应予说明,本申请基于2020年11月6日申请的日本专利申请(日本特愿2020-185577),通过引用将其全部援用。另外,在此引用的全部的参照整体上并入本文。

[0252] 产业上的可利用性

[0253] 本发明的使用有具有特定的结构的芳基胺化合物的有机EL元件在发光效率提高的同时,能够改善有机EL元件的耐久性,例如能够向家庭电气化产品、照明的用途扩展。

[0254] 附图标记说明

[0255] 1玻璃基板

[0256] 2透明阳极

[0257] 3空穴注入层

[0258] 4第一空穴传输层

[0259] 5第二空穴传输层

[0260] 6发光层

[0261] 7电子传输层

[0262] 8电子注入层

[0263] 9阴极

[0264] 10封盖层

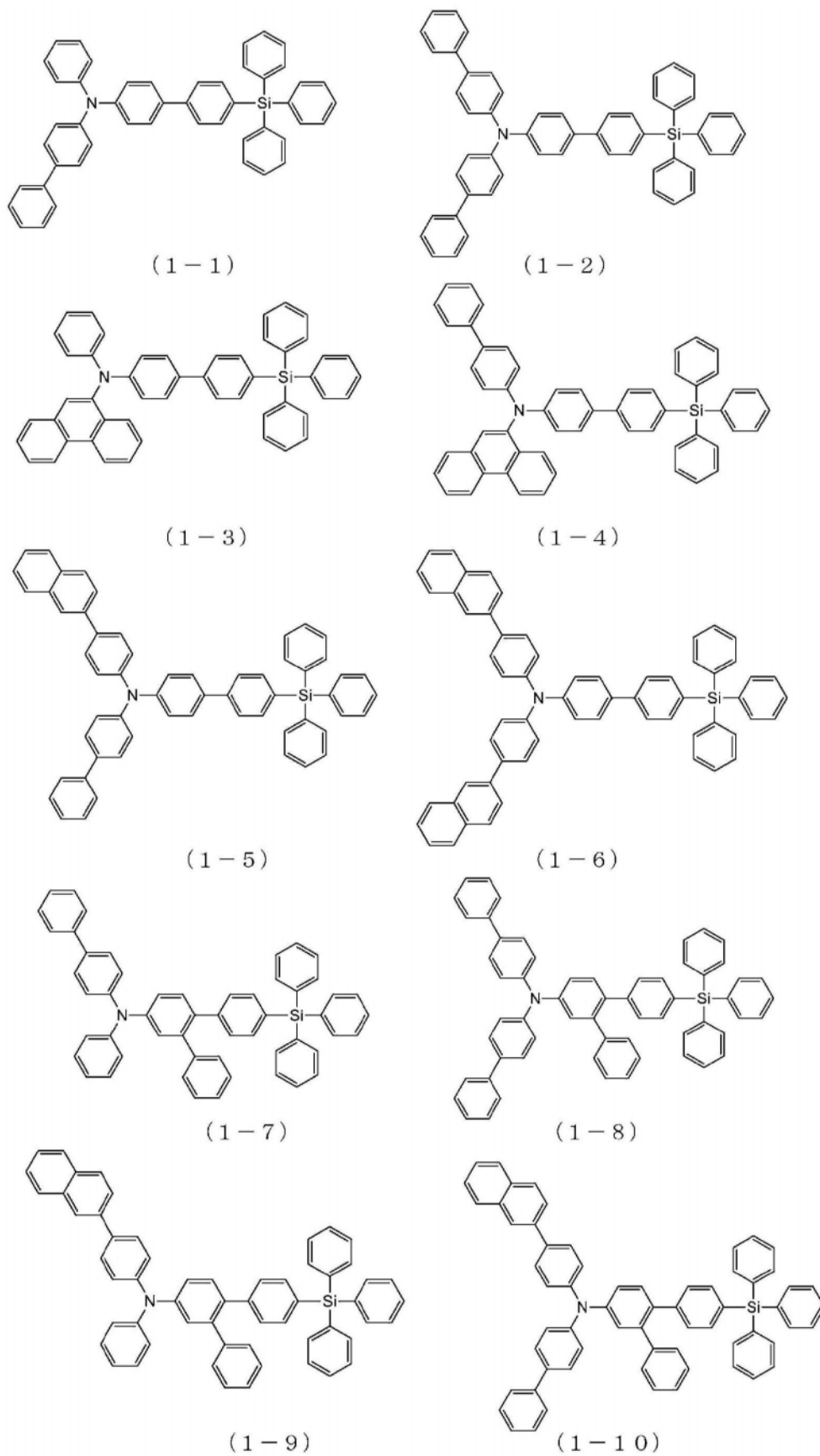
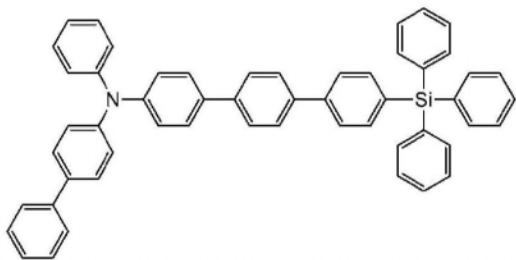
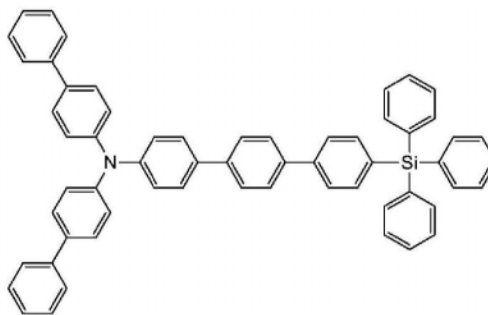


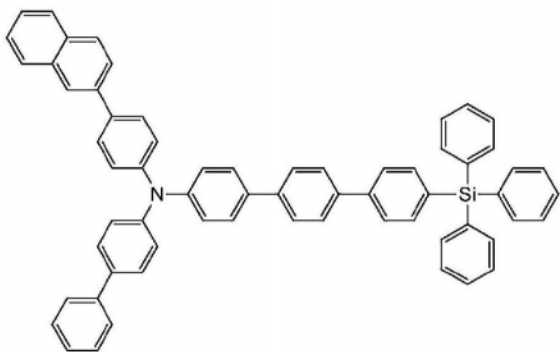
图1



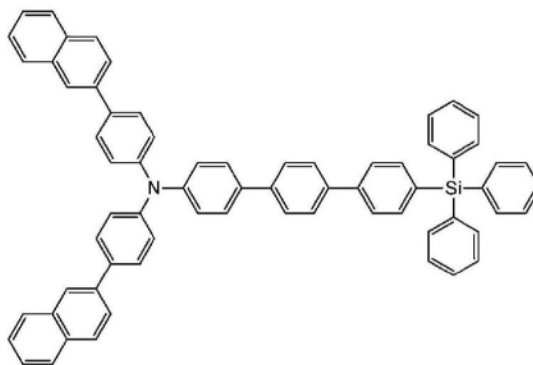
(1-11)



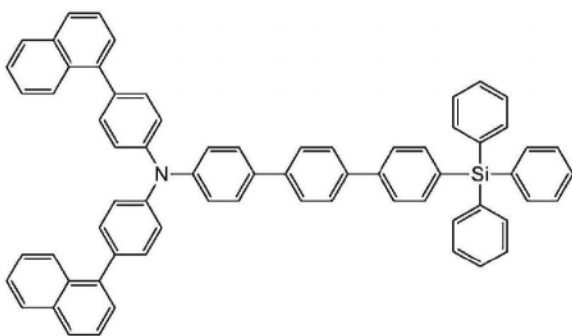
(1-12)



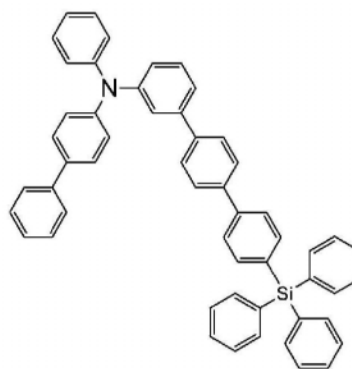
(1-13)



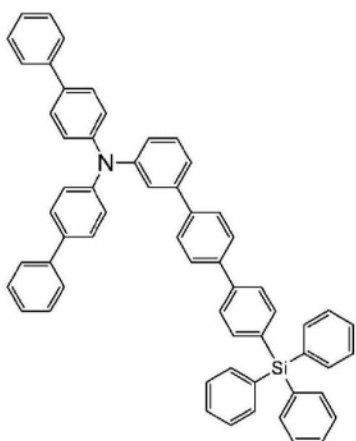
(1-14)



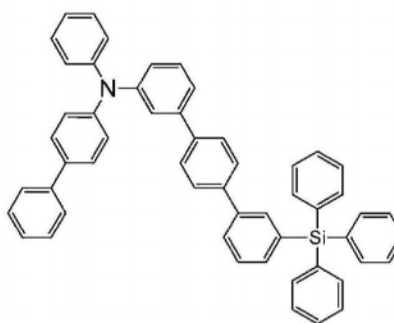
(1-15)



(1-16)



(1-17)



(1-18)

图2

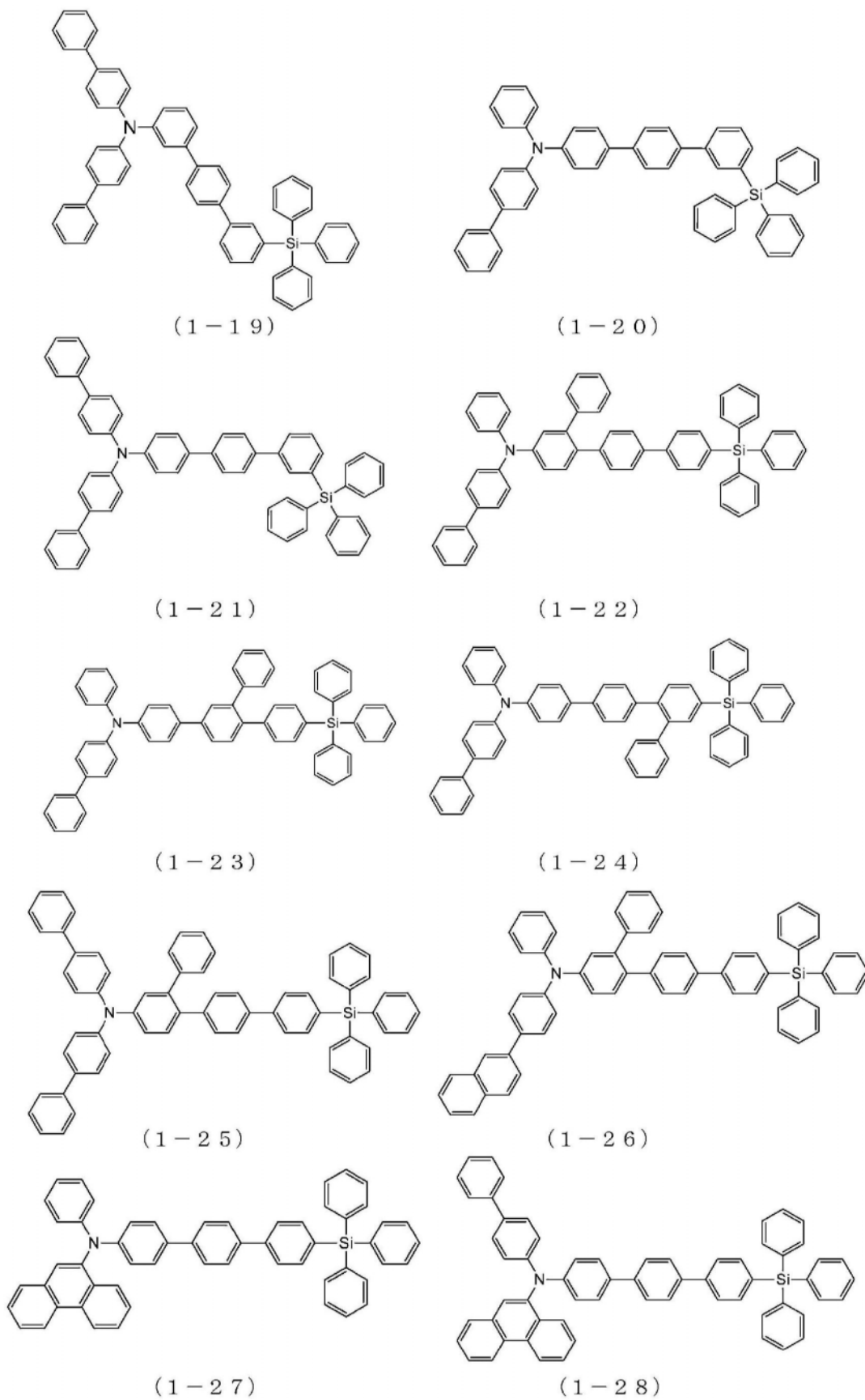


图3

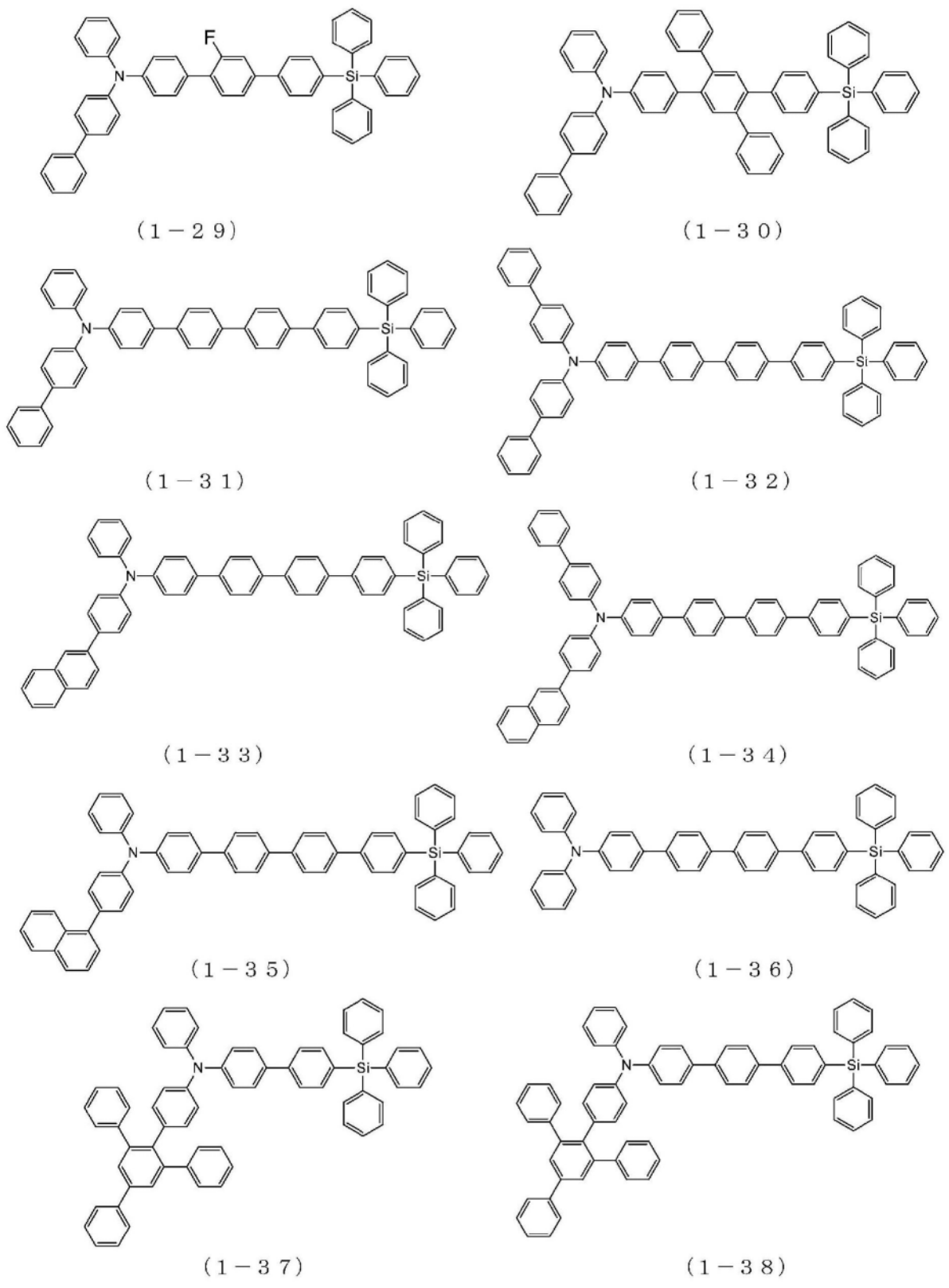


图4

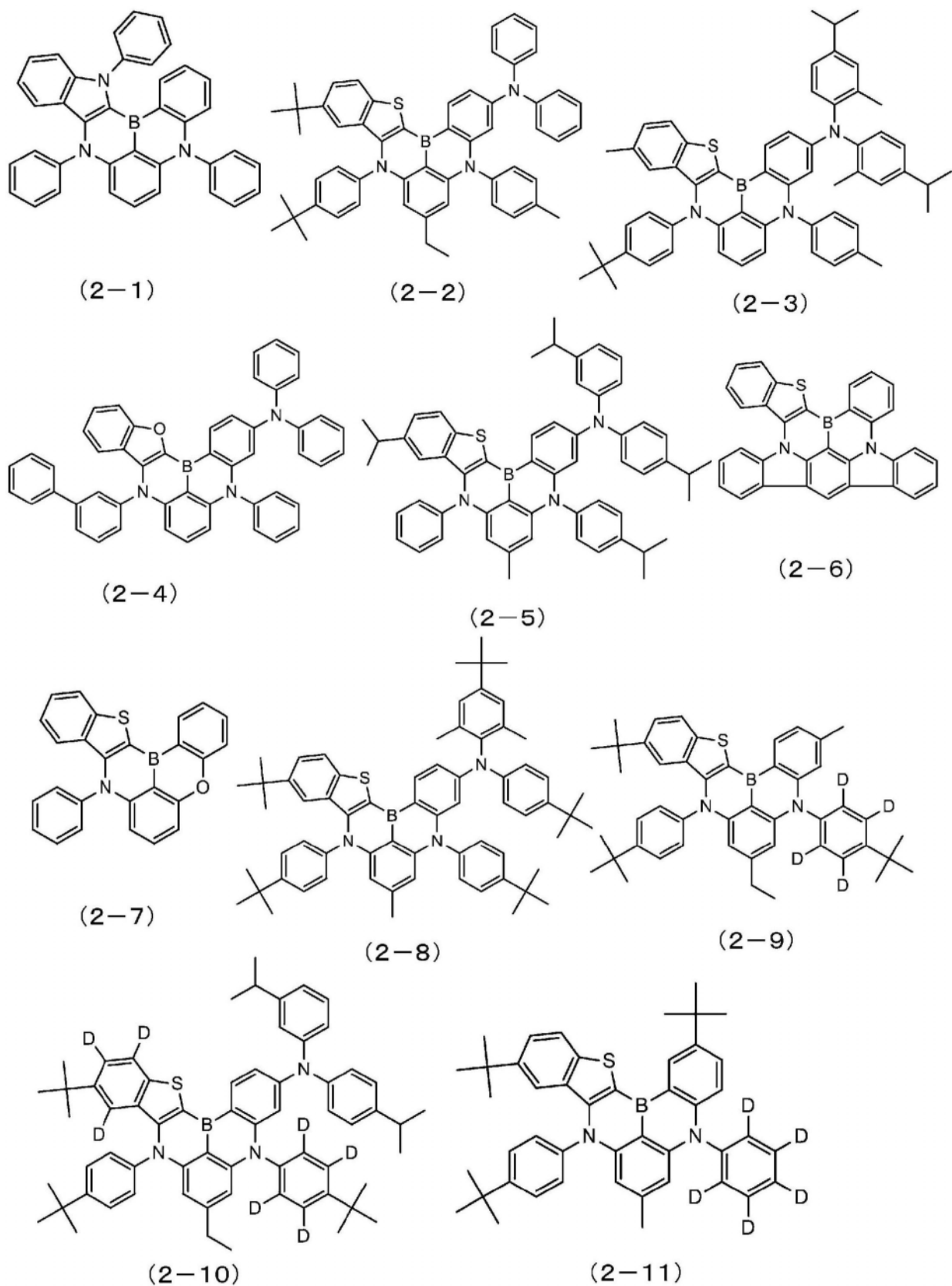
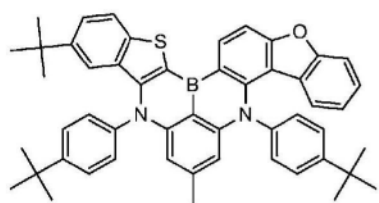
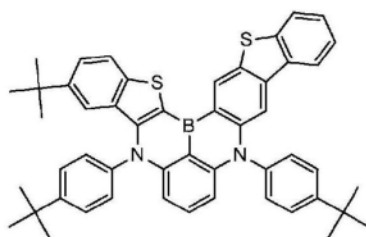


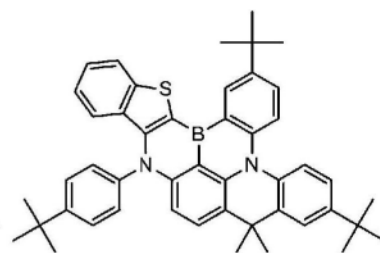
图5



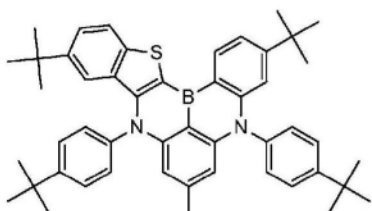
(2-12)



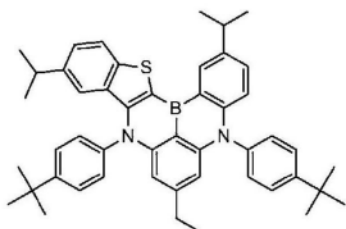
(2-13)



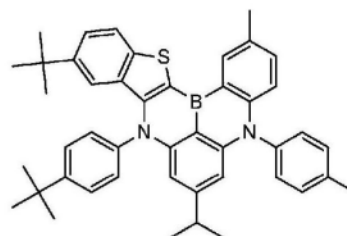
(2-14)



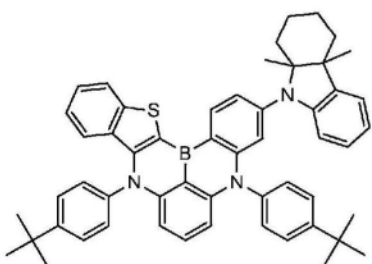
(2-15)



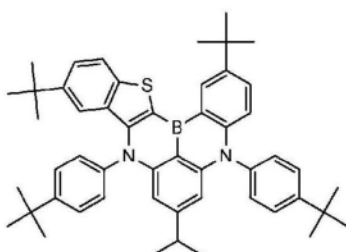
(2-16)



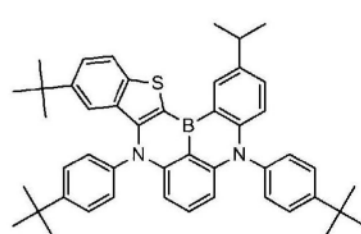
(2-17)



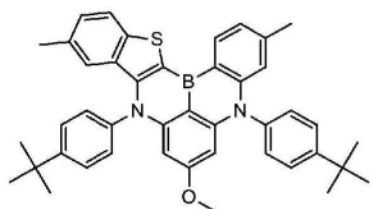
(2-18)



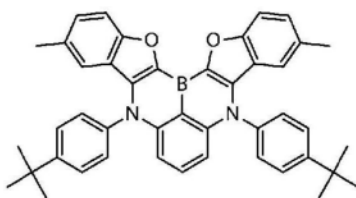
(2-19)



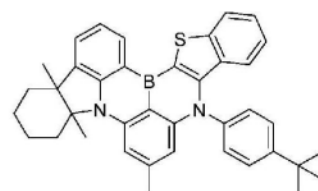
(2-20)



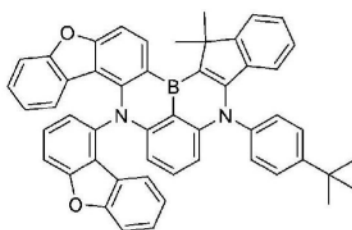
(2-21)



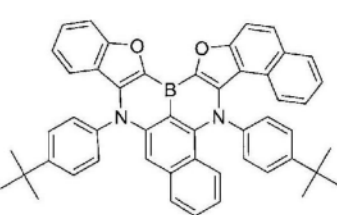
(2-22)



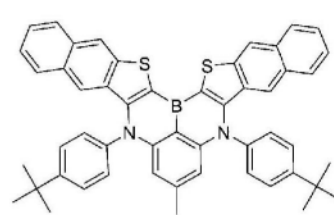
(2-23)



(2-24)



(2-25)



(2-26)

图6

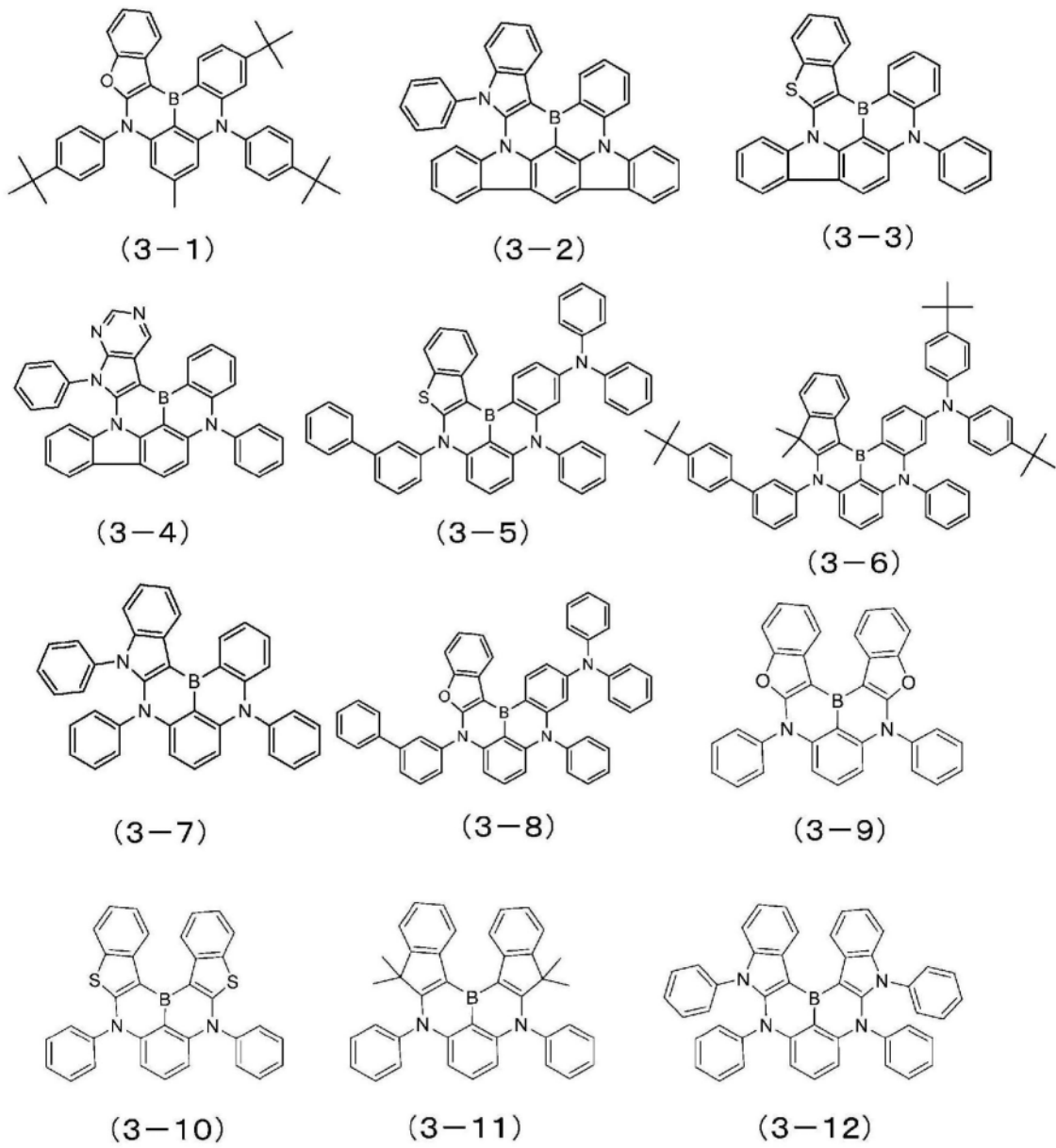


图7

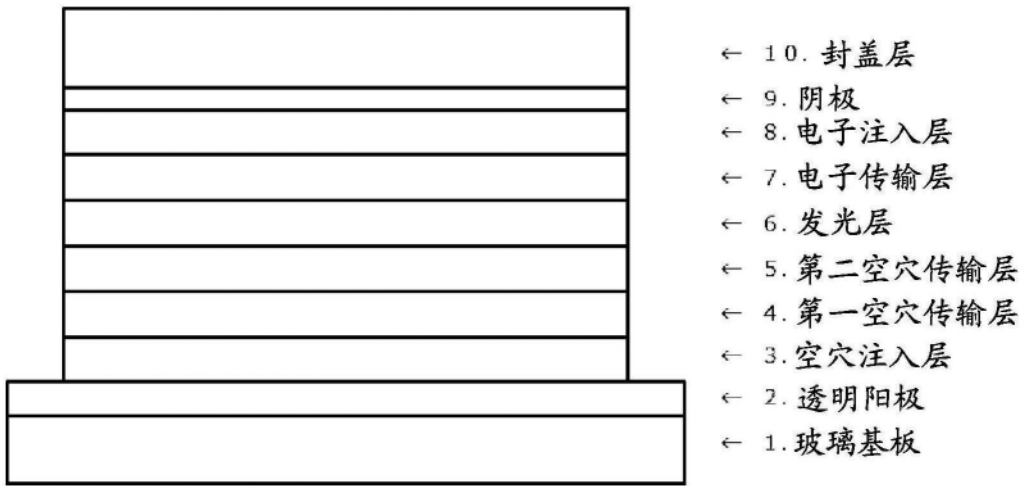


图8